O‘ZBEKISTON RESPUBLIKASI
OLIY VA O‘RTA MAXSUS TA’LIM VAZIRLIGI
O‘ZBEKISTON RESPUBLIKASI
SOG‘LIQNI SAQLASH VAZIRLIGI

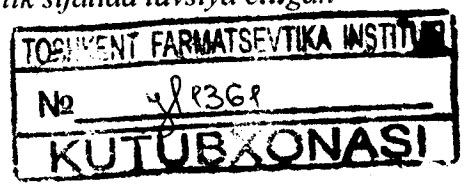
YU. YA. XARITONOV, A. N. YUNUSXO‘JAYEV,
A. A. SHABILALOV, S. D. NASIRDINOV

ANALITIK KIMYO

II jild

MIQDORIY TAHLIL ASOSLARI
TAHLILNING FIZIK-KIMYOVIY
(USKUNAVIY) USULLARI

O‘zbekiston Respublikasi Oliy va o‘rta maxsus ta’lim vazirligi tomonidan oliy o‘quv yurtlari talabalari uchun darslik sifatida tavsiya etilgan



TOSHKENT
«TAFAKKUR» NASHRIYOTI
2013

UO'K: 54(175)
KBK: 24.12

Xaritonov Yu. Ya.

Analitik kimyo: Oliy o'quv yurtlari talabalari uchun darslik sifatida tavsiya etilgan. Yu. Xaritonov (va boshqalar) – Toshkent: Tafakkur, 2013. – 672 b.

UO'K: 54(175)
KBK: 24.12

Taqrizchilar:

N. A. Parpiyev – *O'zbekiston Respublikasi Fanlar Akademiyasining akademigi, kimyo fanlari doktori, professor,*

M.A. Tojiyev – *farmatsevtika fanlari doktori, professor,*

A. F. Do'smatov – *farmatsevtika fanlari doktori.*

Miqdoriy tahlilning gravimetrik, kimyoviy titrimetrik (kislota-asos, oksidlanish-qaytarilish, kompleksimetrik, cho'ktirish va suvsiz muhitda titrlash), fizik-kimyoviy, fizik usullardan: optik (kolorimetriya, fotoelektrokolorimetriya, spektrofotometriya, fluorimetriya), xromatografik (ionalmashinish, gaz-suyuqlik, yuqori samarali suyuqlik xromatografiyasi), elektrokimyoviy (konduktometriya, potensiometriya, polarografiya, amperometriya, kulonometriya) usullarining asoslari bayon etilgan. Miqdoriy tahlil natijalarini statistik hisoblash usullari tavsiflangan.

Misollar yechilishi bilan, masalalar va mustaqil ishlash uchun topshiriqlar keltirilgan.

Farmatsevtika oliy ta'lim muassasalari talabalari uchun darslik sifatida tavsiya etilgan.

ISBN-978-9943-24-053-7

© «Tafakkur» nashriyoti, 2013 y.

MUQADDIMA

Ilmning avvali – sukut, keyin tinglash, keyin yod olish, keyin amal, so'ng nashr, ya'ni uni yoyish.

Rashid Zohid

(«Hilol» taqvimi, I son, 2008)

Mazkur «Analitik kimyo» darsligi «Umumiy nazariy asoslar. Sifat tahlili» bo'limlarini o'z ichiga olgan birinchi kitobning davomi. Ikkinchi kitob Oliy ta'lim tizimidagi analitik kimyo va tahlilni uskunaviy usullari dasturiga muvofiq yozilgan bo'lib, unda analitik kimyo fanining ikkinchi qismi: miqdoriy tahlil asoslari va tahlilning fizik kimyoviy (uskunaviy) usullari batafsil bayon etilgan.

Bunda tahlilning gravimetrik, kimyoviy titrimetrik usullari (kislota asos, oksidlanish-qaytarilish, kompleksimetrik (jumladan, kompleksonometrik), cho'ktirish va suvsiz muhitda titrlash usullari o'z aksini topgan. Turli fizik kimyoviy va fizik: optik (kolorimetriya, fotoelektrokolorimetriya, spektrofotometriya, luminessent tahlil), xromatografik (gaz-suyuqlik, yuqori samarali suyuqlik xromatografiyasi), elektrokimyoviy (konduktometriya, potensiometriya, polarografiya, amperometriya, kulonometriya) usullari tavsiflangan. Miqdoriy tahlil natijalarini statistik ishlab chiqish usullari yoritilgan. Misollar yechimi va mustaqil yechish uchun masalalar keltirilgan.

Ikkala kitob birgalikda Oliy o'quv yurtlarning rejalarida, mazkur fan to'la o'zlashtirilishini taqozo etgan hajmda bayon etilgan bo'lib, analitik kimyo (analitika) kursi haqida yaxlit tasavvur beradi. Masalan, farmatsevtika ixtisosi bo'yicha ta'lim olayotgan talabalar uchun o'quv dasturida (2012- y.) 364 o'quv soati rejalangan bo'lib, jumladan 216 soati auditoriya (72 soat ma'ruza, 144 soat laboratoriya) mashg'ulotlarini tashkil etadi.

Shuning bilan birga matnlarda tegishli usullarning asoslarigina imkon qadar ixcham bayon etilgan. Turli mamlakatlarda har xil konstruksiyadagi analitik asboblar ishlab chiqarilgani sababli tuzilishi to'liq sharxlanmagan.

Ehtimollik (xatoliklar) nazariyasi tamoyillari asosida miqdoriy tahlil natijalarini ishlab chiqish, natija to'g'riligini baholash va tegishli analitik uslub natijalari takroriyligi masalalariga keraklicha e'tibor berilib, aniq misol va masalalar bilan tushuntirilgan.

Adabiyotlar ro'yxatida cheklangan manbalar ko'rsatilgan bo'lib, mufassal bibliografik manbalarni ro'yxatda keltirilgan nashrlardan topish mumkin.

Taqrizchilarga samimiy minnatdorchiligimizni bildiramiz.

Mualliflar

1.3. MIQDORIY TAHLILDA QO'LLANADIGAN REAKSIYALARGA QO'YILGAN TALABLAR

Miqdoriy kimyoviy tahlilda qo'llaniladigan kimyoviy reaksiyalar muayyan talablarga javob berishi shart, ulardan eng muhimlari quyidagilar:

a) reaksiya oxirigacha, tez, imkon qadar xona haroratida bormog'i lozim,

b) dastlabki moddalar reaksiyaga muayyan miqdoriy (stexiometrik) nisbatda reaksiyaga kirishmog'i shart, qo'shimcha (yonaki) reaksiyalar bormasligi lozim,

d) qo'shimcha moddalar miqdoriy tahlilga xalaqit bermasligi kerak.

Keltirilgan umumiy talablar kimyoviy miqdoriy tahlilni muayyan usul va uslublari ko'rilganda konkret talablar bilan to'ldiriladi.

1.4. MIQDORIY TAHLIL NATIJALARINI STATISTIK BAHOLASH

Miqdoriy tahlil bajarilganda: moddaning massasi, eritmaning konsentratsiyasi, suyuqlikning hajmi, modda rangining intensivligi (yorqinligi), eritmaning optik zichligi, oksidlanish-qaytarilish potensiali, nurning sinish ko'rsatkichi va boshqa analitik belgilarning qiymatlari hisoblanadi yoki bevosita o'lchanadi.

Barcha fizik kattaliklar o'lchanganda muayyan xatolik (haqiqiy qiymatdan oz bo'lsa-da chetlanish) sodir bo'lishi muqarrar, ya'ni hech bir fizik kattalikni aniq o'lchash mumkin emas. Shuning uchun miqdoriy tahlil natijalari hisoblanganda aniqlash xatoliklari miqdoran (son ko'rsatkichlarda) ifodalanishi lozim.

Xatolikning turli manbalari mavjud.

Miqdoriy tahlil bajarilishida belgilangan uslubga rioya qilinmagan, talablar bajarilmagan bo'lsa, tahlilni takrorlash va mutlaqo xato natija tashlab yuborilishi lozim.

Uslubga xilof bajarilgan tahlilni takroran uslub talabiga muvofiq bajarish – asosiy qoida hisoblanadi.

1818–1897-yillarda yashab o'tgan, o'z faoliyatini *dorishunosga shogirdlikdan* boshlagan, kimyoviy tahlil asoschilaridan biri, nemis olimi Karl Remigius Frezenius 1847-yilda shunday yozgan edi:

«Kimyoviy tahlil bilan shug'ullanuvchi shaxs olingan natijasidan shubhalanadi va ba'zida mutlaqo noto'g'riligini idrok etadi. Ish jarayonida bir necha tomchi eritma to'kilib yo'qolishi yoki boshqa xotolikka yo'l qo'yilishi mumkin. Bunday holatda tadqiqotchi tahlilni takrorlashi shart: yo'qotilgan tomchilar hajmini chamalab taqribiy tuzatma kiritish mumkin emas. Kimniki bunga toqati chidamasa u qanchalik bilimdon bo'lmasin, tahlilchi-kimyogar (analitik) bo'la olmaydi. Kimyogar olgan natijasining ishonarli ekaniga ont ichmasdan chop etmasligi lozim, aks holda xatolik muallifning subutsizligini isboti bo'lib qolmay fanning rivojiga ham salbiy ta'sir etadi».

Ammo tahlil uslubiga qat'iy rioya etilganda ham bir modda uchun olingan ayrim natijalar boshqalaridan, odatda, bir oz farq qiladi. Olingan natija qanchalik ishonchli ekanini ifodalash uchun xatolik miqdorini baholanmog'i kerak.

Xatolik qiymatini baholash metrologik tavsif ehtimollik nazariyasi (xatoliklar nazariyasi) asosida bajariladi. Tajriba natijalarini har qanday statistik baholash ham taqribiy bo'lib, ehtimollik ma'nosida tushunilmog'i lozim.

Quyida miqdoriy tahlil uchun o'ta muhim bo'lgan natijalar *to'g'riligi* va *takroriyligi* kabi metrologik tushunchalarni ko'rib chiqamiz (*metrologiya*–fizik kattaliklarni o'lchash usullarini o'rganuvchi fandir).

1.4.1. Miqdoriy tahlil natijalarining to'g'riligi va takroriyligi

Hatoliklarni topish, ularni baholash maqsadida (ayniqsa yangi analitik uslub ishlab chiqish jarayonida) miqdoriy tahlil bir necha marta takrorlanadi, ya'ni parallel aniqlashlar bajariladi. Parallel aniqlash deganda, bitta namuna uchun deyarli bir xil sharoitda bajarilgan takroriy aniqlash natijalari tushuniladi.

Aniqlanuvchi kattalikning *chin qiymati* – μ; x_1, x_2, ..., x_n takroriy tajribalardagi aniqlash natijalari; n -ayrim bajarilgan aniqlashlarning umumiy soni bo'lsin. Alohida bajarilgan tajribada topilgan aniqlanuvchi tarkibiy qismning qiymati – *ayrim aniqlash natijasi* deyiladi.

Aksariyat hollarda chin qiymat μ o'rniga haqiqiy a qiymat qo'llanadi. Aniqlanuvchi tarkibiy qismning tajribalar asosida yoki hisoblash natijasida topilgan qiymati haqiqiy a qiymat deyiladi. Haqiqiy qiymat chin qiymatga juda yaqin bo'lgani uchun chin qiymat o'rniga ishlatilishi mumkin.

Ayrim natijalar yig'indisidan topilgan:

$$\bar{x} = (x_1 + x_2 + \ldots\ldots + x_n)/n = (\sum x_i)/n, \qquad (1.1)$$

$\bar{x}$ – qiymat *o'rtacha arifmetik* yoki o'rtacha qiymat deyiladi. $\bar{x}$ – o'rtacha qiymat ayrim qiymatlarning har biriga nisbatan haqiqiy qiymatga yaqinroq hisoblanadi.

Natijaning to'g'riligi tahlil sifatini belgilovchi kattalik bo'lib, aniqlanuvchi tarkibiy qism miqdorining o'rtacha qiymatini chin μ (yoki haqiqiy *a)* qiymatdan farqi nolga qanchalik yaqinligini anglatadi.

Ayrim natijalar soni $n \to \infty$ yaqinlashganda:

$$\bar{x} - \mu \to 0 \qquad \text{yoki} \qquad \bar{x} - a \to 0. \qquad (1.2)$$

Boshqacha qilib aytganda, tahlil natijasining to'g'riligi olingan o'rtacha qiymatning chin (yoki haqiqiy) qiymatga yaqinligini aks ettiradi.

Natijaning takroriyligi – ayrim x_i natijalarning bir-biriga qanchalik yaqinligini tavsiflaydi. Tahlil natijalarining to'g'riligi va takroriyligi xatolikning har xil turlariga bog'liq.

1.4.2. Miqdoriy tahlildagi xatoliklar tasnifi

Miqdoriy tahlil xatoliklari shartli ravishda tizimli, tasodifiy va qo'pol turlarga ajratilgan.

Qo'pol xato – tahlil uslubiga rioya etmaslik oqibatida kelib chiqadi. Bunday xato tahlil uslubiga qat'iy rioya etib tajriba takrorlanganda bartaraf etiladi.

Tizimli xato. Bu xil xato tizimli xato va tizimli xatoning foiz qiymati tarzida ifodalanadi.

Tahlilning tizimli xatosi Δ_0 o'rtacha $\bar{x}$ qiymatning haqiqiy a (yoki chin μ) qiymatdan farqini bildiradi: $\Delta_0 = \bar{x} - a$ yoki $\Delta_0 = \bar{x} - \mu$.

Tizimli xatoning qiymati nolga teng, undan katta yoki kichik bo'lishi mumkin.

Tizimli xatoning foiz qiymati (tizimli xatoning nisbiy qiymati) – tizimli xato haqiqiy a (yoki chin μ) qiymatga nisbatan necha foizni tashkil etishini anglatadi:

$$\delta = (\bar{x} - a) \cdot 100\% / a \qquad \text{yoki} \qquad \delta = (\bar{x} - \mu) \cdot 100\% / \mu .$$

Tizimli xatoning nisbiy qiymati belgisi sifatida δ o'rniga Δ_0 % belgisi ham ishlatiladi.

Tizimli xato tahlil natijasining to'g'riligini tavsiflaydi: shuning uchun tahlil natijasining to'g'riligi tizimli xatoning nolga yaqinligi bilan belgilanadi deb ta'riflash mumkin.

Tizimli xato uzluksiz, doimiy ta'sir etuvchi sabablarga bog'liq bo'lgani uchun tahlil ko'p marta takrorlanganda ham xatolik takrorlanaveradi. Masalan, fotometrik tahlilda tizimli xatoning foiz qiymati (Δ c/c).100% (c – haqiqiy konsentratsiya Δc – fotometrik usulda aniqlangan konsentratsiyaning tizimli xatosi) optik zichlikning $A \approx 0{,}2$ dan $A \approx 0{,}8$ oralig'ida eng kam bo'lib, (Δ c/c) 100% <0,4% dan kam bo'ladi.

Tizimli xatoni kelib chiqish sabablari.

Tizimli xatolarni keltirib chiqaradigan sabablarning barchasini sanab o'tishning imkoni yo'q.

Asosiy sabablari quyidagilardan iborat.

Tahlil uslubining xususiyatiga bog'liq uslubiy sabablar. Masalan, analitik reaksiya oxirigacha bormagan; cho'kmaning qisman eruvchanligi yoki uni yuvish jarayonida qisman yo'qolishi; birgalashib cho'kish oqibatida cho'kma massasining qisman ortishi va h.k.

Ishlatilayotgan uskuna va asbobning mukammal emasligi sababli kelib chiqadigan – *uskunaviy sabablar.* Masalan, analitik tarozida tortishning tizimli xatosi ±0,0002 grammni tashkil etadi. Tahlilning

titrimetrik usullaridagi tizimli xato – byuretka, pipetka, o'lchov kolbasi, silindr va menzurkalarning noaniq kalibrlangani (qadoqlangani) oqibatida kelib chiqadi.

Tahlilni bajaruvchi shaxsning subyektiv sifatlari sababli kelib chiqadigan *xususiy xato*. Masalan, rangni yaxshi farqlay olmaslik (daltonizm) oqibatida titrlashning so'nggi nuqtasining indikator rangini o'zgarishi orqali aniqlashda kelib chiqishi mumkin bo'lgan xatolik.

Tahlil natijasining to'g'riligi tizimli xato yo'qligi yoki uning mavjudligi bilan belgilanadi.

Tizimli xatoni aniqlashning quyidagi turlari mavjud:

a) *standart namunalardan foydalanish.* Standart namunada aniqlanuvchi tarkibiy qismning miqdori aniq bo'lib, uning umumiy tarkibi aniqlanuvchi namunadagi tarkibiga yaqin bo'lishi kerak.

Standart namunaning tahlil etiluvchi tarkibiy qismning miqdori o'ta aniq bo'lishi shart. Standart namunaning tahlili – tizimli xato yo'qligi yoki uning mavjudligini, binobarin tahlil natijasining to'g'riligini belgilovchi eng ishonchli usul hisoblanadi;

b) *tadqiq etilayotgan obyektni (moddani) boshqa usullar vositasida tahlil etish.* Tadqiq etilayotgan obyekt, tizimli xatosi bo'lmagan (metrologik attestatsiyadan o'tgan) boshqa usul yoki usullarda aniqlanib, natija mazkur obyektni aniqlashda amalda qo'llanayotgan usulda olingan natijaga qiyoslanadi. Qiyoslash amalda qo'llanadigan uslubning to'g'riligini baholash imkonini beradi;

d) qo'shimcha qo'shish yoki ikki barobarlash usuli – standart namuna bo'lmagan yoki metrologik attestatsiyadan o'tgan boshqa usullar bo'lmaganda qo'llanadi.

Namuna, to'g'riligi baholanayotgan usulda tahlil etiladi. So'ngra tahlil etilayotgan namunaning massasini 2–3 barobar orttirib yoki kamaytirilgan holda tahlil takrorlanadi va tahlil natijalari qiyoslanadi.

Tasodifiy xatolar

Tasodifiy xatolar parallel (takroriy) tajribalardan olingan natijalarning o'zaro farqini ko'rsatib, tahlil *takroriyligini* tavsiflaydi. Tasodifiy xatolarning kelib chiqish sabablarini aniqlash mushkul. Takroriy tahlil natijalari bo'yicha bu xato turli qiymatda, hatto turli ishorada bo'lishi mumkin.

Tizimli xatoning qiymati aniqlangan va bartaraf etilgan (yoki tizimli xatoning qiymati tasodifiy xato qiymatidan kam bo'lgan) hollarda tasodifiy xatoni matematik statistika usulida baholash mumkin.

1.4.3. Matematik (riyoziyot) statistikaning ba'zi tushunchalari va ularning analitik kimyoda qo'llanilishi

Miqdoriy tahlilda o'lchanayotgan analitik signal (massa, hajm, optik zichlik va boshqalar) yoki tahlil natijasi *tasodifiy qiymat* deyiladi.

Tasodifiy qiymatning ayrim kattaligi, ya'ni analitik signalni yoki aniqlanuvchi miqdorning ayrim kattaligi *variant* deyiladi.

Cheksiz ko'p variantlarning tasodifiy qiymatlarini ideallashtirilgan natijalar to'plami – *bosh to'plam* deyiladi.

Miqdoriy aniqlashlarda bosh to'plam natijalarining nisbiy ehtimolligi Gauss taqsimoti bilan tavsiflanadi.

Ammo amaliyotda miqdoriy aniqlashlar sonini cheksiz ko'p marta takrorlash imkoni yo'q (bunga xojat ham yo'q), shuning uchun bosh to'plam o'rniga *tanlangan to'plam – tanlanma* natijalar ishlatiladi.

Tanlanma (tanlangan to'plam) statistik ekvivalent variantlarning cheklangan to'plami, ya'ni bosh to'plamning tasodifiy tanlanmasidir. Boshqacha qilib aytganda, tanlangan to'plam o'lchangan analitik signallar yoki miqdoriy aniqlash natijalarini tanlangan to'plami bo'lib, bosh to'plamning tasodifiy tanlangan qismidir.

Tanlanmaning tarkibiga kirgan variantlar soni *«n»- tanlanmaning hajmi* deyiladi.

Miqdoriy tahlil natijalari statistik ishlanganda *styudent* (ingliz kimyogari V.Gossetning tahallusi) taqsimoti bilan tavsiflanuvchi tanlanma qo'llanadi.

Tanlanma hajmi n<20 bo'lganda styudent taqsimotidan foydalanish maqbul.

1.4.4. Miqdoriy tahlil natijalarini statistik ishlash va taqdim qilish

Metrologik o'lchamlarni hisoblash.

Miqdoriy tahlil amaliyotida aniqlash ishlari 5–6 marta o'zaro bog'lanmagan holda takrorlanadi, ya'ni tanlanmaning hajmi 5–6 variantdan iborat.

Amalda (xususan dori preparatlari tahlilida) parallel ravishda o'tkazilgan beshta natija tanlab olinadi, ya'ni tanlanma hajmi n=5 bo'lishi maqbul (optimal) hisoblanadi.

Olingan tanlanma natijalari asosida, Styudent taqsimotiga muofiq quyidagi metrologik o'lchamlar hisoblanadi.

O'rtacha, ya'ni tanlangan kattaliklarning o'rtacha qiymati (1.1) tenglik asosida hisoblanadi:

$$\bar{x} = (\Sigma x_i) / n \qquad (1.3)$$

O'rtacha qiymat $\bar{x}$ (odatda, noma'lum bo'lgan haqiqiy) «a» qiymatdan farq qilib, tanlanma hajmi n ga bog'liq. $n \to \infty$ bo'lganda $lim\,\bar{x} \to a$

$$d_i = x_i - \bar{x}, \qquad (1.4)$$

Chetlanish – d_i; i – variantining o'rtacha qiymat $\bar{x}$ dan farqi

Dispersiya V (ba'zan s^2 bilan belgilanadi) variantlarni o'rtacha qiymat atrofida sochilishi, ya'ni natijalar takroriyligini tavsiflaydi va (1.5) formula asosida hisoblanadi:

$$V = (\Sigma_i d_i^2) / f = [\Sigma_i (x_i - \bar{x})^2] / (n-1) \qquad (1.5)$$

f=n-1 erkinlik darajasi kattaligining qiymati. Agar aniqlanuvchi kattalikning haqiqiy a (yoki chin qiymati μ) ma'lum bo'lsa, masalan standart modda bilan ishlangandan $\bar{x} = a$ (yoki $\bar{x} = \mu$) o'rtacha qiymat haqiqiy yoki chin deb qabul qilinadi, unda f=n.

O'rtacha qiymatning dispersiyasi

$$V_{\bar{x}} = V / n.$$

Standart (yoki *o'rtacha kvadratik*) *chetlanish* S – variantlarni o'rtacha qiymat atrofida sochilishini tavsiflaydi va dispersiyasini kvadrat ildizdan chiqqan musbat qiymatiga teng:

$$s = +\sqrt{V} = +[\sum_i (x_i - \bar{x})^2 / (n-1)]^{0,5}. \qquad (1.6)$$

Ravshanki, $V=s^2$. Standart chetlanish s, dispersiya V kabi miqdoriy tahlil natijasining takroriyligini tavsiflaydi.

O'rtacha qiymatning $s_{\bar{x}}$ *standart chetlanishi*

$$s_{\bar{x}} = s / \sqrt{n} = \sqrt{V / n}$$

(eski nomi o'rtacha arifmetik qiymatning o'rtacha kvadratik xatosi).

Nisbiy standart chetlanish s_r – standart chetlanish (s) ning o'rtacha qiymat ($\bar{x}$)ga nisbati

$$s_r = s / \bar{x}$$

s_r – qancha kichik bo'lsa, tahlilning takroriyligi shuncha yaxshi bo'ladi.

Aniqlanuvchi kattalikning haqiqiy qiymati «P» ishonch ehtimolligi bilan mavjud bo'ladigan qiymatlar oralig'i – ishonch chegarasi (o'rtacha qiymatning ishonch chegarasi) deyiladi.

$$\bar{x} \pm \Delta\bar{x}, \qquad (1.7)$$

bunda $\Delta\bar{x}$ – ishonch oralig'ini yarim kengligi

Aniqlanuvchi kattalikning haqiqiy qiymati (a) ning ishonch chegarasi oralig'ida bo'lish ehtimolligi – *Ishonch ehtimolligi «P»* deb ataladi.

Ishonch ehtimolligi ulushda 0 dan 1 gacha yoki foizda 0% dan 100% gacha bo'lishi mumkin.

Uslub yoki tahlil usullarining to'g'riligi baholanganda $P = 0,99 =$

= 99% deb hisoblanadi. *Ishonch oralig'ining yarim kengligi* $\Delta\overline{x}$ quyidagi formula bo'yicha hisoblanadi:

$$\Delta\overline{x} = t_{p,f} \cdot s / \sqrt{n}, \qquad (1.8)$$

bunda $t_{p,f}$ – Styudent mezoni bo'lib, uning qiymati ishonch ehtimolligi P va erkinlik darajasi $f=n-1$, ya'ni takroriy tajriba (aniqlashlar) soni n ga bog'liq.

P va n ning turli qiymatlari uchun hisoblangan Styudent mezonlari 1.1-jadvalda keltirilgan.

1.1-jadval

Ishonch chegarasini hisoblash uchun ishonch ehtimolligi P, tanlanma hajmi n va erkinlik darajasi $f=n-1$ turli qiymatlari uchun hisoblangan Styudent mezonlari

n	f	Ishonch ehtimolliklariga tegishli t – qiymatlari				
		0,80	0,90	0,95	0,99	0,999
2	1	3,08	6,31	12,07	63,7	636,62
3	2	1,89	2,92	4,30	9,92	31,6
4	3	1,654	2,35	3,18	5,84	12,94
5	4	1,53	2,13	2,78	4,60	8,61
6	5	1,48	2,02	2,57	4,03	6,86
7	6	1,44	1,94	2,45	3,71	5,96
8	7	1,42	1,90	2,36	3,50	5,41
9	8	1,40	1,86	2,31	3,36	5,04
10	9	1,38	1,83	2,26	3,25	4,78
11	10	1,37	1,81	2,23	3,17	4,59
12	11	1,36	1,80	2,20	3,11	4,49
13	12	1,36	1,78	2,18	3,06	4,32
14	13	1,35	1,77	2,16	3,01	4,22
15	14	1,35	1,76	2,14	2,98	4,14
16	15	1,34	1,75	2,12	2,95	4,07
17	16	1,34	1,75	2,11	2,92	4,02
18	17	1,33	1,74	2,10	2,90	3,97
19	18	1,33	1,73	2,09	2,88	3,92
20	19	1,33	1,73	2,09	2,86	3,88

1.1-jadvalning davomi

21	20	1,33	1,73	2,09	2,85	3,85
22	21	1,32	1,72	2,08	2,83	3,82
23	22	1,32	1,72	2,07	2,82	3,79
24	23	1,32	1,71	2,07	2,81	3,77
25	24	1,32	1,71	2,06	2,80	3,75
26	25	1,32	1,71	2,06	2,79	3,73
27	26	1,32	1,71	2,06	2,78	3,71
28	27	1,31	1,70	2,05	2,77	3,70
29	28	1,31	1,70	2,05	2,76	3,67
30	29	1,31	1,70	2,05	2,76	3,66
31	30	1,31	1,70	2,04	2,75	3,65
41	40	1,30	1,68	2,02	2,70	3,55
61	60	1,30	1,67	2,00	2,66	3,46
121	120	1,29	1,66	1,98	2,62	3,37
∞	∞	1,28	1,64	1,96	2,58	3,29

n – ortgan sari t – mezonlar kamaya boradi, biroq $n>5$ ortgandan keyin t qiymatning kamayishi juda oz bo'lgani sababli, odatda, 5 ta parallel (takroriy) aniqlash bilan kifoyalanadi.

O'rtacha natijani foizda ifodalangan nisbiy xatosi

$$\overline{\varepsilon} = (\Delta\overline{x} / \overline{x}) \cdot 100\%. \qquad (1.9)$$

Qo'pol xatolarni bartaraf etish. Tanlanma hajmiga kirgan biror natijani boshqalaridan keskin farq qilganda mazkur natija aniqligi shubhali ko'rinadi. Miqdoriy tahlil natijalarining statistik ishlanmasi ishonarli bo'lishi uchun tanlanmadagi qiymatlar bir tekis bo'lishi, ya'ni unda *qo'pol xatolar* bo'lmasligi lozim. Natijaning statistik tavsiflarini hisoblashdan avval ana shu qo'pol xato qiymatlar tanlanma hajmidan chiqarib tashlanishi kerak, shundan keyingina statistik ishlov bajarilishi joiz bo'ladi.

Tanlanma hajmi katta bo'lmaganida $5 \le n < 10$ gumonli natijalarni aniqlash – *qo'pol xatoni yo'qotish – Q mezon* yordamida bajariladi. Buning uchun x_i variantlar qiymatlari ortib borishi tartibida, $x_1 - x_n$ tartibli tanlanma qatorining minimal x_1 va maksimal x_n qiymatlari uchun Q mezon (1.10) formula bo'yicha hisoblanadi:

$$Q_1 = (x_2 - x_1)/R; \qquad Q_n = (x_n - x_{n-1})/R, \qquad (1.10)$$

bunda x_2 x_1 ga va x_{n-1} x_n ga yaqin qiymatlar.

R – o'zgarish ko'lami, ya'ni tanlanmadagi maksimal va minimal natijalarning farqi:

$$R = x_n - x_1.$$

Q_1 va Q_n qiymatlar *n* va *P* uchun hisoblangan qiymatlarga solishtiriladi. Q_1 va Q_n (yoki ikkalasi ham) jadvaldagi qiymatdan katta bo'lsa, $Q_1 > Q_{jadval}$ yoki $Q_n > Q_{jadval}$ qo'pol xato hisoblanib, tanlanma hajmidan chiqarib yuboriladi.

Tanlanma hajmidagi qolgan natijalar bilan ham shu ish, qo'pol xato natijalari butkul yo'qotilguncha takrorlanadi. Natijada tanlanma hajmiga nisbatan tekis qiymatlar qoladi.

Q – mezonning nazorat qiymatlari 1.2- jadvalda keltirilgan.

1.2- jadval

Ishonch ehtimolligi *R* va tanlanma hajmi *n* ning turli qiymatlari uchun hisoblangan *Q* mezonlar

P \ *n*	3	4	5	6	7	8	9	10
0,90	0,94	0,76	0,64	0,56	0,51	0,47	0,44	0,41
0,95	0,98	0,85	0,73	0,64	0,59	0,54	0,51	0,48
0,99	0,99	0,93	0,82	0,74	0,68	0,63	0,60	0,57

Eslatma: ba'zi manbalarda keltirilgan *Q* mezon qiymatlari 1.2-jadvaldagidan bir oz farq qiladi.

Q mezon hisoblanishida ishonch ehtimolligi ko'pincha P = 0,90 = = 90% deb qabul qilinadi. x_1 va x_n ikki chetki variantlardan faqat bittasi *shubhali* chiqsa, *Q* mezon hisobi faqat ana shu shubhali natijaga doir bajariladi.

Misol. 5 ta parallel tahlil natijalarida quyidagi foiz qiymatlar aniqlangan: 3,01; 3,03; 3,04; 3,05 va 3,11. Tanlanma hajmi tekismi yoki qo'pol xato bormi?

Yechilishi. Chamasi faqat 3,11% qo'pol xato bo'lishi mumkin, (1.10) formulaga asosan $Q_{hisob} = (3,11 - 3,05)/(3,11 - 3,01) = 0,60$.

TOSHKENT FARMATSEVTIKA INSTITUTI
№ 4136
KUTUBXONASI

1.2- jadvaldagi $n=5$, $P=0,90$ uchun $Q_{jadv}=0,64$

$$Q_{hisob}=0,60< Q_{jadv}=0,64$$

bo'lgani uchun 3,11 qo'pol xato deb hisoblanmaydi va chiqarib tashlanmaydi.Odatdagi miqdoriy tahlilda (masalan, dori preparatlari tahlilida) tanlanma hajmi $n=5$ bo'lib, ular uchun Q mezon yuqorida ko'rsatilganidek hisoblanadi. *Tanlanma hajmi 3 yoki 4, ya'ni $n<5$ bo'lganda Q mezonni qo'llash tavsiya etilmaydi.*

Tanlanma hajmi $n\geq 10$ bo'lganda qo'pol xatolarni yo'qotish uchun quyidagicha tadbir qo'llanadi.

Avval alohida (mustaqil) aniqlash natijalari (1.1), (1.4), (1.6) formulalar asosida har bir variant uchun chetlanishning o'rtacha qiymati d_i va standart chetlanish s hisoblanadi. Keyin absolut $|d_i|$ va $3s$ qiymatlari solishtiriladi. Agar barcha variantlar uchun quyidagi shart

$$|di| \leq 3s \qquad (1.11)$$

bajarilsa, bu qo'pol xato yo'qligi va tanlanma bir tekisligidan dalolat beradi. Agar (1.11) shart qaysi variantlarda bajarilmagan bo'lsa, mazkur shart bajarilmagan variantlar qo'pol xato hisoblanib, ular $P=0,95=95\%$ ehtimollik doirasidagi tanlanma to'plamidan chiqarib tashlanadi. Tanlanmani qolgan kichikroq to'plami bilan barcha hisoblar qaytadan bajarilib, (1.11) tengsizlik asosida qo'pol xato borligi yoki yo'qligi tekshiriladi.

Mazkur hisoblar barcha qo'pol xatolar yo'qotilib, bir tekis tanlanma hosil bo'lguncha davom ettiriladi.

Uslub yoki tahlil usuli natijalarining takroriyligi baholanganda, odatda ($n>10$) hajmli tanlanma to'plami qo'llanadi.

Miqdoriy tahlil natijalarining taqdimoti

Miqdoriy tahlil natijalarining taqdimotida, odatda, quyidagi statistik tavsiflar keltiriladi: x_i (variantlar) aniqlash natijalari; n – parallel aniqlashlar soni, ya'ni tanlanma hajmi; $\bar{x}$ – aniqlanuvchi kattalikning o'rtacha qiymati; s – standart chetlanish; $\Delta\bar{x}$ – ishonch oralig'ining yarim kengligi (ishonch ehtimolligi P ko'rsatilishi shart) $\bar{x} \pm \Delta\bar{x}$ – ishonch oralig'i (o'rtacha qiymatning ishonch oralig'i); $\bar{\varepsilon}$ – o'rtacha natijaning nisbiy (foiz) xatosi.

Tizimli xatolar bartaraf etilgan yoki ularning qiymati qo'pol xatolardan kichik bo'lgan hollardagina keltirilgan tavsiflar miqdoriy tahlil natijalarining taqdimoti uchun zaruriy va yetarli hisoblanadi.

Ba'zan, dispersiya $V=s^2$, o'rtacha qiymatning dispersiyasi $V_{\bar{x}} = V/n$, o'rtacha qiymatning standart chetlanishi $s_{\bar{x}} = s/\sqrt{n}$, nisbiy standart chetlanish $s_r = s/\bar{x}$ natijalarini ham keltiriladi. Ammo bularning barchasi yuqoridagi qiymatlardan osonlikcha hisoblanishi mumkin bo'lgani sababli, ularni taqdimotda keltirish ihtiyoriy bo'lib, majburiy emas.

Miqdoriy tahlil natijalarini statistik ishlab chiqish va taqdimotining misoli. Tahlil etilayotgan namunada aniqlanayotgan tarkibiy qism miqdori beshta parallel mustaqil aniqlashlarda ($n=5$) quyidagicha bo'lgan, %: 3,01; 3,04; 3,08; 3,16; 3,31. Bunda sistematik xatolar yo'qligi ma'lum.Miqdoriy tahlil natijalarini statistika usulida ishlab chiqib, ishonch ehtimolligi $P=0,95$ bo'lgan holda, natijalar takroriyligini hisoblang.

Yechilishi: 1) Q – mezonlardan foydalanib qo'pol xatolarni topamiz. Olingan qiymatlardan 3,31 gumonli ko'rinadi. (1.10) formulaga binoan

$$Q_{hisob} = (3,31-3,16)/(3,31-3,01) \approx 0,50.$$

n=5 va $P=0,90$ uchun 1.12- jadvaldagi qiymat $Q_{jadv}=0,64$.

$Q_{hisob} \approx 0,50 < Q_{jadv}=0,64$ bo'lgani uchun 3,31 qo'pol xato hisoblanmaydi. Tanlanma bir jinsli (tekis).

2) O'rtacha $\bar{x}$ qiymat, o'rtacha qiymatdan chetlanish d_i va chetlanish kvadratlarinig yig'indisini hisoblaymiz: $\Sigma d^2{}_i$

Chetlanishlar jadvali

x_i	$d_i = x_i - \bar{x}$	d_i^2
3,01	3,01 – 3,12= – 0,11	0,0121
3,04	3,04 – 3,12= – 0,08	0,0064
3,08	3,08 – 3,12= – 0,04	0,0016
3,16	3,16 – 3,12=0,04	0,0016
3,31	3,31 – 3,12=0,19	0,0361

$$\bar{x} = (3,01 + 3,04 + 3,08 + 3,16 + 3,31)/5 = 3,12$$

$$\Sigma d_i^2 = 0.012 + 0,0064 + 0,0016 + 0,0016 + 0,0361 = 0,0578.$$

3) (1.6) formula asosida standart chetlanish qiymatini hisoblaymiz:

$$s = [\Sigma d^2{}_i / (n-1)]^{0,5} = (0,0578/4)^{0,5} = 0,12;.$$

4) $n=5$ va $P=0,95$ uchun o'rtacha qiymatning ishonch chegarasini yarim kengligini $\Delta\bar{x}$ (1,8) formula asosida hisoblaymiz:

$$\Delta\bar{x} = t_{p,f}\ s/\sqrt{n}.$$

Styudent koeffitsiyentini 1.1- jadvaldan olamiz:

$$t_{p,f} = t_{0,954} = 2,78.$$

Demak, $\Delta\bar{x} = 2,78 \cdot 0,12/\sqrt{5} = 0,15$.

O'rtacha qiymatning ishonch chegarasi. $\bar{x} \pm \Delta\bar{x} = 3,12 \pm 0,15$.

5) (1,9) formula bo'yicha o'rtacha qiymatning nisbiy xatoligi $\bar{\varepsilon}$ ni hisoblaymiz:

$$\bar{\varepsilon} = (\Delta\bar{x}/\bar{x}) \cdot 100\% = (0,15/3,12) \cdot 100\% = 4,8\%,$$

6) Tahlil natijalari yakuniy taqdimot jadvalini tuzamiz.

Yakuniy taqdimot jadvali

x_i	3,01; 3,04; 3,08; 3,16; 3,31
n	5
$\bar{x}$	3,12
s	0,12
$\Delta\bar{x}$	0,15 (P=0,95)
$\bar{x} \pm \Delta\bar{x}$	3,12±0,15
$\bar{\varepsilon}$	4,8%

Miqdoriy tahlil natijalarining statistik ishlangan qiymatlarining taqdimotini oxirgi bosqichi ana shunday jadval bilan yakunlanadi.

1.5. TAHLIL USULLARINING TO'G'RILIGI VA TAKRORIYLIGINI BAHOLASH

1.5.1. Ikki xil tahlil usullarini takroriyligi (dispersiyasi) bo'yicha taqqoslash

Bitta obyekt (tekshiriluvchi namuna) ikki mustaqil (I va II) tahlil usullarida miqdoriy tahlil etilib, statistik ishlov natijasida dispersiyaning quyidagi qiymatlari hisoblangan bo'lsin:

I usulda: $f_1=n_1-1$; dispersiyasi $V_1=s_1^2$
II usulda: $f_2=n_2-1$; dispersiyasi $V_2=s_2^2$

bunda f_1 va f_2 – erkinlik darajasining son qiymatlari, n_1 va n_2 mos ravishda birinchi va ikkinchi usuldagi tanlanma hajmlari. Dispersiyaning qiymati kattaroq usul – bir, kichikrog'i ikki raqami bilan belgilangan $V_1>V_2$. Erkinlik darajasining qiymatlari $f_1>10$ va $f_2>10$ bo'lgani ma'qul.

V_1 va V_2 dispersiyalar orasidagi farq qanchalik ahamiyatli yoki ahamiyatsizligini baholash uchun quyidagi formula asosida F-mezon *(Fisher mezoni)* hisoblanadi:

$$F_{hisob}= V_1/V_2. \qquad (1.12)$$

$V_1>V_2$ deb belgilangani uchun F ning qiymati doimo birdan katta $F>1$ bo'ladi. F ning hisoblangan qiymati $P=0,99$ uchun jadvalda keltirilgan F_{jadv} qiymatiga solishtiriladi.

Agar $F_{hisob}<F_{jadv}$ bo'lsa, V_1 va V_2 qiymatlarining farqi tasodifiy statistik jihatdan ahamiyatsiz, dispersiya bir jinsli, shu bilan birga birinchi usul takroriyligi ikkinchi usulnikidan yomonroqligini bildiradi. 1.3- jadvalda Fisher mezonlarining qiymatlari keltirilgan.

1.3.-jadval

Ishonch ehtimolligi *P=0,99* bo'lganda erkinlik darajasi f_1 va f_2 uchun Fisher mezonining qiymatlari

f_2 \ f_1	1	2	3	4	5	6	8	10	12	16	20
1	4052	4999	5403	5625	5764	5859	5981	6056	6106	6169	6208
2	98,49	99,00	99,17	99,25	99,30	99,33	99,36	99,40	99,42	99,44	99,45
3	34,12	30,81	29,46	28,71	28,24	27,91	27,49	27,23	27,05	26,83	26,65
4	21,20	18,00	16,69	15,98	15,52	15,21	14,80	14,54	14,37	14,15	14,02
5	16,26	13,27	12,06	11,39	10,97	10,77	10,27	10,05	9,89	9,68	9,55
6	13,74	10,92	9,78	9,15	8,75	8,47	8,10	7,87	7,72	7,52	7,39
7	12,25	9,55	8,45	7,85	7,46	7,19	6,84	6,62	6,47	6,27	6,15
8	11,26	8,65	7,59	7,01	6,63	6,37	6,03	5,82	5,67	5,48	5,36
9	10,56	8,02	6,99	6,42	6,06	5,80	5,47	5,26	5,11	4,92	4,80
10	10,04	7,56	6,55	5,99	5,64	5,39	5,06	4,85	4,71	4,52	4,41
11	9,65	7,20	6,22	5,67	5,32	5,07	4,74	4,54	4,40	4,21	4,10
12	9,33	6,93	5,95	5,41	5,06	4,82	4,50	4,30	4,16	3,98	3,86
13	9,07	7,70	5,74	5,20	4,86	4,62	4,30	4,10	3,96	3,78	3,67
14	8,86	6,51	5,56	5,03	4,60	4,46	4,14	3,94	3,80	3,62	3,51
15	8,68	6,36	5,42	4,89	4,56	4,32	4,00	3,80	3,67	3,42	3,36
16	8,53	6,23	5,29	4,77	4,44	4,20	3,89	3,69	3,55	3,37	3,25
17	8,40	6,11	5,18	4,67	4,34	4,10	3,79	3,59	3,45	3,27	3,16
18	8,28	6,01	5,09	4,58	4,25	4,01	3,71	3,51	3,37	3,19	3,07
19	8,18	5,93	5,01	4,50	4,17	3,94	3,63	3,43	3,30	3,12	3,00
20	8,10	5,85	4,94	4,43	4,10	3,87	3,56	3,37	3,23	3,05	2,94
25	7,77	5,57	4,68	4,18	3,86	3,63	3,32	3,13	2,99	2,81	2,70
30	7,56	5,39	4,51	4,02	3,70	3,47	3,17	2,93	2,84	2,66	2,55
40	7,31	5,18	4,31	3,83	3,51	3,29	2,99	2,80	2,66	2,49	2,37
60	7,08	4,98	4,13	3,65	3,34	3,12	2,82	2,63	2,50	2,32	2,20

1.5.2. Tahlil usullarining to'g'riligi bo'yicha metrologik tavsifi

Standart namunaning tahlili. Yuqorida ko'rsatilganidek, standart namunaning tahlili muayyan tahlil usuli yoki uslubining to'g'riligini baholash maqsadida amalga oshiriladi. Standart namuna shunday namunaki, undagi aniqlanuvchi tarkibiy qismning miqdori, ya'ni aniqlanadigan chin qiymat μ (yoki uning haqiqiy qiymati *a*) juda aniq bo'ladi.

To'g'riligi tekshirilayotgan usulda standart namunaning miqdoriy tarkibi tahlil etilib, *n* ta parallel aniqlash natijalari bo'yicha o'rtacha qiymat $\bar{x}$, standart chetlanish *s*, dispersiya $V=s^2$ hisoblangan bo'lib, topilgan o'rtacha qiymat $\bar{x}$ bilan chin qiymat μ orasidagi farq qanchalik ahamiyatli yoki ahamiyatsizligini, xato tasodifiy yoki tasodifiy emasligini baholash, ya'ni tizimli xato borligini aniqlash zarur bo'lsin. Buning uchun Styudentning *t* – mezonini (1.13) formula asosida hisoblanadi:

$$t_{hisob} = \left|\bar{x} - \mu\right| n^{0.5} / s \qquad (1.13)$$

t_{hisob} qiymati $P=0,95$ va $f=n-1$ ehtimollik va erkinlik darajasi uchun 1.1- jadvalda keltirilgan t_{jadv} qiymatiga solishtiriladi.

Agar $t_{hisob} > t_{jadv}$ bo'lsa, o'rtacha $\bar{x}$ qiymatni haqiqiy μ qiymatdan farqi statistik jihatdan ahamiyatli, ya'ni (1.2) formula bo'yicha hisoblanadigan $\Delta_0 = \bar{x} - \mu$ tizimli xato borligini bildiradi.

Agar $t_{hisob} < t_{jadv}$ bo'lsa, $\bar{x}$ va μ qiymatlar orasidagi farq ahamiyatsiz hisoblanib, usul (yoki uslubda) tizimli xato yo'q deb xulosa chiqariladi.

Namunani miqdoriy tahlilning ikki xil usulida olingan natijalarini qiyoslash (o'rtacha qiymatlarni solishtirish). Aytaylik bitta moddaning miqdoriy tahlili ikki xil, mustaqil I va II usullarda aniqlangan va ikkinchi usulning natijalari to'g'ri (tizimli xatosi yo'q) metrologik shaxodatlangan bo'lsin. Shunday holatda $\bar{x}_1$ va $\bar{x}_2$ o'rtacha qiymatlarni solishtirish I usulda tizimli xato mavjud yoki yo'qligini baholashga imkon beradi.

Ikkala usul natijalari to'plamlarini statistik ishlanganda I va II uchun quyidagilar ma'lum bo'ladi:

I usulda: o'rtacha qiymat $\overline{x}_1$, to'plam hajmi n_1, dispersiya V_1.

II usulda: o'rtacha qiymat $\overline{x}_2$, to'plam hajmi n_2, dispersiya V_2.

Metrologik qiyoslash $f_1>10$ va $f_2>10$ holatlar uchun bajarilishi maqbul.

So'ngra quyidagi amallar bajariladi:

1) (1.12) formuladan F Fisher mezonini qo'llab dispersiyaning bir tekisligi aniqlanadi.

Agar $P=0,99$ uchun $F_{hisob}>F_{jadv}$ bo'lsa, dispersiya bir tekis emas, ularning farqi katta, binobarin natijalarning katta hajmli bitta tanlanmani ikkita qiymati deb baholab bo'lmaydi.

Agar $P=0,99$ $F_{hisob}<F_{jadv}$ dispersiya bir tekis bo'lgani uchun statistik hisob davom ettiriladi.

2) (1,14) va (1,15) formulalar asosida *dispersiyaning o'rtacha vazni* $\overline{V} = S_2$ va Styudent funksiyasi t_{hisob} – ni hisoblanadi:

$$\overline{V} = \overline{s}^2[(n_1-1)V_1+(n_2-1)V_2]/(n_1+n_2-2)$$

$$t_{hisob} = (|\overline{x}_1-\overline{x}_2|/\overline{V}^{0,5})[n_1n_2/(n_1+n_2)]^{0,5},$$

3) Berilgan ishonch ehtimolligi $P= 0,99$ va erkinlik darajasi $f=n_1+n_2-2$ uchun t_{hisob} va t_{jadv} 1.1- jadvaldagi qiymatlarni solishtiramiz. Agar $t_{hisob}> t_{jadv}$ bo'lsa, o'rtacha statistik qiymatlar orasidagi farq sezilarli, (ya'ni tasodifiy emas) binobarin I usulda olingan natijalar noto'g'ri. Agar $t_{hisob}< t_{jadv}$ bo'lsa, o'rtacha statistik qiymatlarning farqi ahamiyatsiz. Ikkala usullardan olingan natijalar bitta to'plam natijalarning majmuasi kabi muhokama etilishi mumkin.

Miqdoriy tahlilning ikki xil usulining to'g'riligi va takroriyligini qiyoslashga doir misol. Aytaylik bitta moddaning miqdoriy tahlili ikki xil, mustaqil I va II usullarda aniqlangan va birinchi usulning natijalari to'g'ri (statistik xatosi yo'q) metrologik shahodatlangan bo'lsin. Yuqorida bayon etilganidek, ikki xil usul natijalari qiyoslanganda erkinlik darajasining f_1 va f_2 qiymatlari 10 dan ortiq bo'lgani maqbul.

Aytaylik, dastlabki statistik ishlovda $P = 0,95$ uchun quyidagi jadvalda keltirilgan natijalar olingan bo'lsin (jadvaldagi belgilar yuqorida bayon etilgan ma'nolarga ega).

Birlamchi statistik ishlov natijalari jadvali

Aniqlanayotgan qiymatlar	I usul	II usul
x_i	3,01; 3,06; 3,08; 3,09; 3,10; 3,12; 3,12; 3,13; 3,14; 3,15; 3,16; 3,31	3,10; 3,17; 3,18; 3,19; 3,19; 3,20; 3,20; 3,21; 3,21; 3,22; 3,24; 3,28
n	12	12
$f = n - 1$	11	11
$\overline{x}$	3,12	3,20
V	0,00525	0,00183
x	0,072	0,043
$\Delta\overline{x}$	0,05	0,03
$\overline{x} \pm \Delta\overline{x}$	3,12 ± 0,05	3,20 ± 0,03
$\overline{\varepsilon}$	1,6%	0,9%

Ikkala usul natijalarining takroriyligini quyidagicha qiyoslaymiz. Buning uchun Fisherning F-mezonini yuqorida ko'rsatilgandek quyidagicha hisoblanadi:

$$F_{hisob} = V_1 / V_2 = 0,00525 / 0,00183 = 2,87..$$

$P = 0,99, f_1 = 11$ va $f_2 = 11$ larga tegishli F_{jadv} qiymatini 1.3-jadvaldan $F = 4,47$ topamiz. Hisoblangan $F_{hisob} = 2,87 < F_{jadv} = 4,47$ bo'lgani sababli dispersiya bir tekis (V_1 va V_2 orasidagi farq statistik ahamiyatsiz). Ikkala usul ham yaxshi takroriy natijalar beradi, shu bilan birga II usul natijalarining takroriyligi birinchi usulga nisbatan yaxshiroq.

Ikkala usulni to'g'riligi bo'yicha qiyoslaymiz.

V_1 va V_2 dispersiya qiymatlari bir tekis bo'lgani uchun Styudentning t mezonini hisoblaymiz. Buning uchun avval (1.14) formula asosida dispersiyaning o'rta vaznli qiymatini hisoblaymiz:

$$\overline{V} = \overline{s}^2 = [(n_1 - 1)V_1 + (n_2 - 1)V_2] / (n_1 + n_2 - 2) =$$

$$= [(12 - 1) \cdot 0,00525 + (12 - 1) \cdot 0,00183] / (12 + 12 - 2) = 0,003538.$$

(1.15) tenglama asosida Styudent mezoni t_{hisob} ni hisoblaymiz:

$$t_{hisob} = (|\overline{x}_1 - \overline{x}_2| / \overline{V}^{0,5})[n_1 n_2 / (n_1 + n_2)]^{0,5} =$$

$$= (13,12 - 3,201 / 0,003538^{0,5})[12 \cdot 12 / (0,12 + 12)]^{0,5} = 3,29.$$

1.1-jadvaldan $P=0,99$, ishonch ehtimolligi va $f = n_1 + n_2 - 2 = 12 + 12 - 2 = 22$ erkinlik darajasi uchun $t_{jadv}=2,83$ ekanligini topamiz. $t_{hisob}=3,29 > t_{jadv}=2,83$ bo'lgani uchun, ishonch ehtimolligi $P=0,99$ bo'lgani ikkinchi usul to'g'ri natija bermaydi, ya'ni tizimli xato bor. I usul II usulga nisbatan to'g'ri natija berganini nazarga olib $\overline{x}$ o'rta natijani a-haqiqiy qiymatga teng deyish mumkin. U holda II usulning tizimli xatosi Δ_0 (1,2) tenglamaga muofiq quyidagicha hisoblanadi:

$$\Delta_0 = \overline{x}_2 - \overline{x}_1 = 3,20 - 3,12 = 0,08.$$

II usul tizimli xatosining foiz qiymati (tizimli xatoning nisbiy qiymati) δ (1.3) tenglamaga muofiq

$$\delta = (\overline{x}_2 - \overline{x}_1) \cdot 100\% / \overline{x}_1 = 0,08 \cdot 100\% / 3,12 = 2,6\%.$$

Demak, II usuldan olingan natija haqiqiy qiymatdan kattaroq.

1.5.3. Parallel aniqlash natijalari orasidagi mumkin bo'lgan tafovutni baholash

Miqdoriy tahlil amaliyotida parallel aniqlashlar soni, odatda, beshtadan kam, uch yoki to'rtta bo'lishi mumkin. Parallel aniqlashlar soni bunchalik kam bo'lgan hollarda miqdoriy tahlil natijalariga statistik ishlovni qo'llash ma'nosiz. Shunday bo'lsada *parallel natijalarning o'zaro muvofiqligi (yoki tafovuti)ni baholash* zarurati haqida savol tug'iladi. *Parallel natijalarning mumkin bo'lgan tafovuti* $R_{max,n,p}$ deganda natijalar farqini reglamentlangan (ruxsat etilgan) yuqori ishonch chegarasi tushuniladi:

$$R_{max,n,p} = x_{max} - x_{min},$$

bunda x_{max} va x_{min} variantlarning maksimal va minimal qiymatlari, n – mustaqil, parallel aniqlashlar soni, P – ishonch ehtimolligi.

Agar usulning tizimli xatosi bo'lmasa va quyidagi (1,16) tengsizlikdagi shart bajarilsa, natijalar orasidagi tafovut ruxsat etilgan chegarada bo'lib, natijalar o'zaro yaqin hisoblanadi:

$$R_{max,n,P} = x_{max} - x_{min} < L(P,n) \cdot s, \qquad (1.16)$$

bunda $L(P,n)$–$P=0,95$ ishonch ehtimolligi uchun hisoblangan Pirson omili.

n = 2,3,4 va P = 0,95 uchun hisoblangan $L(P,n)$ qiymatlari quyida keltirilgan:

n	2	3	4
L(0,95, n)	2,77	3,31	3,65

Agar (1.16) shart bajarilmasa, parallel aniqlash natijalarini o'zaro muofiq deb bo'lmaydi, ya'ni ular orasidagi tafovut nomaqbul hisoblanadi.

Qaytadan bajarilgan parallel aniqlash natijalarida ham (1.16) shart bajarilmasa modda miqdorini aniqlash uchun boshqa usulni tanlash lozim.

1.6. MIQDORIY TAHLIL NATIJALARINI ISHLAB CHIQISHGA DOIR BA'ZI TAVSIYALAR

Yuqorida bayon etilgan ma'lumotlarga asoslanib, miqdoriy tahlil natijalarini ishlab chiqish xususida quyidagi tavsiyalarni berish mumkin:

1. Miqdoriy, xususan dori preparat tahlilida parallel (mustaqil takroriy) aniqlashlar soni n $5 \leq n \leq 20$ bo'lmog'i maqbul. Tanlanmani ana shunday hajmida tahlil natijalarini statistik ishlab chiqish, Styudent taqsimoti asosida natijaning takroriyligini baholash mumkin.

Ishonch ehtimolligini $P = 0,95 = 95\%$ qiymati tavsiya etiladi.

Miqdoriy tahlil natijalarining metrologik tavsifining so'nggi taqdimoti 1.4.4-bo'limda ko'rsatilgandek, yakuniy jadval shaklida keltirish qulay.

Shunda ham qo'llanayotgan tahlil usulida tizimli xato yo'q yoki bo'lsa ham tasodifiy xatodan kichik deb faraz qilinadi.

2. Q – mezonni qo'llab qo'pol xatoni yo'qotish tanlanma hajmi $5 \le n \le 10$ ishonch ehtimolligi $P=0,9=90\%$ qiymatlarida bajarish tavsiya etiladi. Tanlanma hajmi $n \ge 10$ bo'lganda qo'pol xatolar (1.11) ifodani qo'llab topiladi va yo'qotiladi.

3. Tanlanma hajmi kichik bo'lgan $n = 3 - 4$ hollarda mustaqil, parallel aniqlash natijalarini ruxsat etilgan tafovuti (1.16) tengsizlik asosida $P = 0,95$ uchun Pirsonning $L(P.n)$ – mezoni bilan baholanadi.

4. Ikki xil mustaqil usul natijalarining to'g'riligi va takroriyligi, usullar erkinlik darajasi , $f_1 > 10$, $f_2 > 10$ va ishonch ehtimolligi $P=0,99=99\%$ bo'lgan holda baholangani maqsadga muofiq.

1.7. BIRINCHI BOB UCHUN MISOL VA MASALALAR

1.7.1. Misollar

1. Dori preparatining sifatini tekshirish maqsadida inyeksiya uchun tayyorlangan 1%li mezaton eritmasini potensiometrik tahlil natijasida pH ning quyidagi qiymatlari olingan: 4,50; 4,52; 4,55; 4,60; 4,70; 4,75.

Ishonch ehtimolligi $P=0,95(95\%)$ uchun pH o'rtacha qiymatining ishonch oralig'i va nisbiy xatosini hisoblang.

Yechilishi: 1) Qo'pol chetlanish bor yoki yo'qligini aniqlaymiz. Taxminimizga ko'ra, pH ning 4,75 qiymati gumonli bo'lsin. Tanlanma hajmi $n = 6$ bo'lgani uchun Q – mezondan foydalanamiz:

$$Q_{hisob}=(4,75-4,70)/(4,75-4,50)=0,20.$$

Q mezonning ma'lumotnoma jadvalida keltirilgan qiymati Q_{jadv} $n = 6$ va $P = 0,90$ uchun 0,56 ga teng $Q_{hisob} = 0,20 < Q_{jadv} = 0,56$ bo'lgani uchun, qo'pol xato yo'q va tanlanmadagi natijalarni bir tekis deb hisoblash mumkin.

2) O'rtacha qiymat $\overline{pH}$, alohida natijani o'rta qiymatdan chetlanishi ΔpH chetlanishlar kvadratlari va ularning yig'indisini hisoblaymiz:

$$\overline{pH} = (4,50 + 4,52 + 4,55 + 4,60 + 4,70 + 4,75)/6 = 4,60.$$

$$\sum \Delta pH^2 = 0,0100 + 0,0064 + 0,0025 + 0 + 0,0100 + 0,0225 = 0,0514.$$

Chetlanishlar jadvali

pH	ΔpH	ΔpH²
4,50	4,50–4,60 = –0,10	0,0100
4,52	4,52–4,60 = –0,08	0,0064
4,55	4,55–4,60 = –0,05	0,0025
4,60	4,60–4,60 = 0	0
4,70	4,70–4,60 = 0,10	0,0100
4,75	4,75–4,60 = 0,15	0,0225

3) Standart chetlanish s ni hisoblaymiz:

$$s = [(\Sigma \Delta pH^2)/(n-1)]^{0,5} = [0,0514/(6-1)]^{0,5} = 0,10.$$

4) Ishonch chegarasining yarim kengligini $\overline{\Delta pH}$ hisoblaymiz, $n = 6$ va $P = 0,95$ uchun Styudent koeffitsiyentining qiymati $t_{p,n} = t_{0,95\cdot 6} = 2,57$.

U holda

$$\Delta\overline{pH} = t_{0,95\cdot 6} s / n^{0,95} = 2,57 \cdot 0,10 / 6^{0,5} = 0,10.$$

Ishonch chegarasi $\overline{pH} \pm \overline{\Delta pH} = 4,6 \pm 0,10$.

5) O'rtacha qiymatning nisbiy xatosi $\overline{\varepsilon}$ ni hisoblaymiz:

$$\overline{\varepsilon} = (\Delta\overline{pH} / \overline{pH}) \cdot 100\% = (0,10/4,60) \cdot 100\% = 2,2\%,$$

6) Yakuniy jadvalni tuzamiz.

Yakuniy jadval

pH	4,50; 4,52; 4,55; 4,60; 4,70; 4,75
n	6
$\overline{pH}$	4,60
s	0,10
$\overline{\Delta pH}$	0,10(P=0,95)
$\overline{pH} \pm \overline{\Delta pH}$	4,60 ± 0,10
$\overline{\varepsilon}$	2,2 %

2. Substansiyasi α-bromizovalerian kislota etil efiridan iborat dori preparatining sifat nazorati gaz-suyuqliq xromatografiyasi (GSX) usulida amalga oshirilib, 5 ta parallel aniqlashda yot aralashmalarning quyidagi massa foizlari topilgan: *W%:* 1,30; 1,40; 1,50; 1,60; 1,60.

P = 0,95 uchun o'rtacha qiymatning ishonch chegarasi $\overline{W} \pm \Delta W$ va nisbiy xatolik $\overline{\varepsilon}$ ni hisoblab, olingan natijalar takroriyligini baholang.

Yechilishi: 1) Qo'pol xatolar borligini aniqlaymiz:

$$Q_1 = (1,40-1,30)/(1,60-1,30) = 0,33,$$

$$Q_2 = (1,60-1,50)/(1,60-1,30) = 0,33.$$

Q mezonni $P = 0,90$; $n = 5$ uchun jadvaldagi qiymati $Q_{jadv} = 0,64$ bo'lib, hisoblangan Q_1 va Q_2 qiymatlar undan kichik. Binobarin qo'pol xato yo'q. Tanlanma hajmi bir tekis deb baholanishi mumkin.

2) O'rtacha qiymatni hisoblaymiz.

$$\overline{W} = (1,30+1,40+1,50+1,60+1,60)/5 = 1,48.$$

ΔW_j chetlanishlar, ularni kvadratlari va chetlanishlar kvadratlari yig'indisini aniqlab quyidagi jadvalni tuzamiz.

Chetlanishlar jadvali

W_i	$\Delta W_i = W_i - \hat{W}$	ΔW_i^2
1,30	–0,18	0,0324
1,40	–0,08	0,0064
1,50	0,02	0,0004
1,60	0,12	0,0144
1,60	0,12	0,0144

Chetlanish kvadratlari yig'indisi $\Sigma\Delta W_i^2 = 0,0680$.

3) Standart chetlanishni hisoblaymiz:

$$s = [\Sigma\Delta W_i^2/(n-1)]^{0,5} = (0,0680/4)^{0,5} = 0,1304 \approx 0,13;$$

4) Ishonch chegarasining yarim kengligini hisoblaymiz:

$$\Delta\overline{W} = s\, t_{0,95;5}/n^{0,5} = 0,13 \cdot 2,78/5^{0,5} = 0,16.$$

Ishonch chegarasi $\overline{W} \pm \Delta\overline{W} = 1,48 \pm 0,16$.

5)O‘rtachaqiymatningnisbiyxatosi $\overline{\varepsilon} = \Delta\overline{W} \cdot 100\% / 1,48 = 10,8\%$.

6) Yakuniy jadval tuzamiz.

Yakuniy jadval

W_i	1,30; 1,40; 1,50; 1,60; 1,60;
n	5
$\overline{W}$	1,48
s	0,13
$\Delta\overline{W}$	0,16(P=0,95
$\overline{W} \pm \Delta\overline{W}$	1,48±0,16
$\overline{\varepsilon}$	10,8%

3. Dori shaklidagi indometatsinni aniqlashning spektrofotometrik usulini ishlab chiqish jarayonida, tarkibida 0,0200 g indometatsin bo‘lgan 5% li malhamning oltita parallel tahlilida indometatsinning quyidagi *massalari m* aniqlangan: 0,0196; 0,0198; 0,0199; 0,0200; 0,0202; 0,0205.

P = 0,95 bo‘lganda, o‘rtacha qiymatning ishonch chegarasi $\overline{m} \pm \Delta\overline{m}$ va o‘rtacha qiymatning nisbiy xatoligi $\overline{\varepsilon}$ ni hisoblab, tahlil natijalarining takroriyligini tavsiflang.Tahlil usulining to‘g‘riligi va tizimli xatosini (agar mavjud bo‘lsa) baholang.

Dori vositasidagi indometatsin miqdorining haqiqiy qiymati μ=0,0200 g.

Yechilishi: 1) Qo‘pol xatolarni baholaymiz:

$$Q_1 = (0,0198 - 0,0196)/(0,0205 - 0,0196) = 0,22,$$
$$Q_2 = (0,0205 - 0,0202)/(0,0205 - 0,0196) = 0,33.$$

Q_1=0,22 va Q_2=0,33 Q-mezonlar jadvalida keltirilgan Q_{jadv} (P=0,90; n=6)=0,56 qiymatidan kichik bo‘lgani uchun qo‘pol xato yo‘q. Tanlanmadagi qiymatlar bir tekis.

2) O‘rtacha qiymat va undan chetlanishlarni hisoblaymiz

O‘rtacha qiymat:

$$\overline{m} = (0,0196+0,0198+0,0199+0,0200+0,0202+0,0205)/6 = 0,0200.$$

Chetlanishlar jadvali

m_i	$\Delta \overline{m_i} = m - \overline{m}$	Δm_i^2
0,0196	–0,0006	$36 \cdot 10^{-8}$
0,0198	–0,0002	$4 \cdot 10^{-8}$
0,0199	–0,0001	$1 \cdot 10^{-8}$
0,0200	0	0
0,0202	0,0002	$4 \cdot 10^{-8}$
0,0205	0,0005	$24 \cdot 10^{-8}$

Chetlanishlar kvadratlarining yig'indisi: $\Sigma\Delta m_i = 70 \cdot 10^{-8}$.

3) Standart chetlanish:

$$s = [\Sigma\Delta W_i^2/(n-1)]^{0,5} = [70 \cdot 10^{-8}/(6-1)]^{0,5} = 0,0004.$$

4) Ishonch chegarasining yarim kengligi

$$\Delta\overline{W} = st_{0,95:6}/n^{0,5} = 0,0004 \cdot 2,57/6^{0,5} = 0,0004.$$

Ishonch chegarasi $\overline{m} \pm \Delta\overline{m} = 0,0200 \pm 0,0004$,

5) O'rtacha qiymatning nisbiy xatosi

$$\overline{\varepsilon} = (\Delta\overline{m} / \overline{m})100\% = 0,0004 \cdot 100\% / 0,0200 = 2\%;$$

6) Yakuniy jadval

Yakuniy jadval

m_i	0,0196; 0,0198; 0,0199; 0,0200; 0,0202; 0,0205
n	6
$\overline{m}$	0,0200
s	0,0004
$\Delta\overline{m}$	0,0004 (P=0,95)
$\overline{m} \pm \Delta\overline{m}$	0,0200 ± 0,0004
$\overline{\varepsilon}$	2 %

7) Haqiqiy qiymat μ = 0,0200 o'rtacha qiymatning ishonch chegarasi doirasida bo'lgani sababli mazkur usulda sistematik xato yo'q va undan olingan natijalar to'g'ri.

4. Kolagel dori preparati (og'riq qoldiruvchi, antiseptik xususiyatli bolalar uchun tish geli) tarkibida farmakologik faol lidokain gidroxlorid moddasi miqdorini aniqlash uchun yuqori samarali suyuqlik xromatografiya (YuSSX) usuli qo'llandi. Yettita parrallel aniqlashlarda preparatga qo'shilgan lidokainni nominal 100% ga nisbatan quyidagi foiz qiymatlari W topildi: 100,10; 100,50; 100,70; 101.00; 101,30;101,40; 101,40.

Haqiqiy qiymat μ=100% bo'lsa, P=0,95 uchun o'rtacha qiymat takroriyligi va natijalar to'g'riligini tavsiflang.

Yechilishi: 1) Qo'pol xatolarni baholash

$$Q_1=(100,50-100,10)/(101,40-100,10)=0,31,$$
$$Q_7=(101,40-101,30)/(101,40-100,10)=0,08.$$

Q_1=0,31 va Q_7=0,08 jadvaldagi (P=0,90 va n=7 uchun) keltirilgan Q_{jadv}=0,51 qiymatidan kichik, demak, qo'pol xatolar yuk. Tanlanmadagi qiymatlar bir tekis.

2) O'rtacha qiymat:

$$W=(100,10+100,50+100,70+101,00+$$
$$+101,30+101,40+101,40)/7 = 100,91.$$

Chetlanishlar va ular kvadratlarining yig'indisi.

Chetlanishlar jadvali

W_i	$\Delta W_i = W_i - \hat{W}$	ΔW_i^2
100,10	–0,8	0,64
100,50	–0,4	0,16
100,70	–0,2	0,04
101,00	0,1	0,01
101,30	0,4	0,16
101,40	0,5	0,25
101,40	0,5	0,25

$$\Sigma\Delta w_i^2 = 1,51;$$

3) Standart chetlanish:

$$s = [\Sigma \Delta w^2_i / (n-1)]^{0,5} = (1,5/6)^{0,5} = 0,50;$$

4) Ishonch chegarasining yarim kengligi

$$\Delta \overline{W} = s \cdot t_{0,95;7} / n^{0,5} = 0,50 \cdot 2,45 / 7^{0,5} = 0,46.$$

Ishonch chegarasi: $\overline{W} \pm \Delta \overline{W} = 100,91 \pm 0,46$;

5)O'rtacha natijaning nisbiy xatosi $\overline{\varepsilon}$ =0,46·100%/100,9=0,46

Yakuniy jadval

W_i	100,10; 100,50; 100,70; 101,00; 101,30; 101,40; 101,40
n	7
$\overline{W}$	100,91
s	0,50
ΔW_i	0,46
$\overline{W} \pm \Delta \overline{W}$	100,91±0,46
$\overline{\varepsilon}$	0,46

6) Haqiqiy qiymat 100% ishonch chegarasining tashqarisida (ishonch chegarasiga kirmagan), binobarin tahlil usulida tizimli xato bor:

$$\Delta_0 = \overline{W} - \mu = 100,91 - 100 = 0,91.$$

Tizimli xatoning nisbiy qiymati δ;

$$\delta = (\overline{W} - \mu) \cdot 100\% / \mu = (100,91 - 100) \cdot 100\% / 100 = 0,91\%.$$

Mazkur uslub biroz orttirilgan natijalarni beradi. (1.13) ifodaga muofiq *t*–mezonlardan foydalanilsa ham shunday hulosaga kelinadi.

$$t_{hisob} = |\bar{x} - \mu| \cdot n^{0,5}/s = |\overline{W} - \mu| \cdot n^{0,5}/s = (100,91 - 100 \cdot 7^{0,5}/0,50 = 4,82.$$

P=0,95 va n = 7 uchun 1.1-jadvalida $t_{jadv.}$ = 2,45. Modomiki, t_{hisob} = = 4,87 > t_{jadv} = 2,45 ekan, demak, uslubda tizimli xato bor.

5. Suyuq dori preparati tarkibidagi substantsiya – α-bromizovalerian -kislotasining etil efiri gaz-suyuqlik xromatografiyasi (GSX)

va cho'ktirib titrlash usullarida aniqlanganda quyidagi massa foizlar aniqlangan *W%*.

– GSX usulida (11 parallel aniqlash n_i=11) 98,20; 98,30; 98,30; 98,40; 98,40; 98,50; 98,50; 98,60; 98,60; 98,70; 98,70.

– Cho'ktirish usulida titrlanganda (11 parallel aniqlash n_i=11) 98,30; 98,40; 98,40; 98,50; 98,50; 98,60; 98,60; 98,70; 98,70; 98,70; 98,80.

P=0,95 bo'lganda ikkala usul natijalarining takroriyligini baholang. Ishonch ehtimolligi *P*=0,99 bo'lganda ikki usul natijalari takroriyligi va to'g'riligini solishtiring. Preparatdagi faol moddaning haqiqiy miqdori μ=98,50%.

Yechilishi: **A.** GSX natijalarining takroriyligi va to'g'riligini baholaymiz.

1) Q -mezonlar asosida qo'pol xatolar yo'qligini aniqlaymiz.

2) O'rtacha $\overline{W}$ qiymat va chetlanishlar jadvali:

Wi=(98,20+98,30+98,30+98,40+98,40+98,50+98,50+98,60+98,60+98,70+98,70)/11 =98,47

Chetlanishlar jadvali

W_i	$\Delta W_i = W_i - \overline{W}_i$	ΔW_i^2
98,20	–0,47	0,2209
98,30	–0,17	0,0289
98,30	–0,17	0,0289
98,40	–0,07	0,0049
98,40	–0,07	0,0049
98,50	0,03	0,0009
98,50	0,03	0,0009
98,60	0,13	0,0169
98,60	0,13	0,0169
98,70	0,23	0,0529
98,70	0,23	0,0529

$$\Sigma w_i^2 = 0{,}4299.$$

3) Standart chetlanish *s* va dispersiya $V_i = s_i^2$

$$s_1=(0,4299/10)0,5=0,21,$$
$$V_1=s_1^2=0,21^2=0,0441;$$

4) Ishonch chegarasi va uning yarim kengligi

$$\Delta\overline{W}_1 = 0,21\cdot 2,23/11^{0,5} \approx 0,14;\quad \overline{W}_1 \pm \Delta\overline{W}_1 = 98,47 \pm 0,14;$$

5) Haqiqiy qiymat μ=98,50 o'rtacha qiymat ishonch chegarasining ichida joylashgani uchun tizimli xato yo'q, GSX usulidan to'g'ri natijalar olingan.

B. Cho'ktirish usulida titrlash natijalarining takroriylik va to'g'rili-gini tavsiflaymiz.

1) Keltirilgan ma'lumotlardan ko'rinishicha qo'pol xatolar yo'q.

2) O'rtacha qiymat va chetlanishlar jadvali.

$$\overline{W}_2 = (98,30+98,40+98,40+98,50+98,50+98,60+98,60+$$
$$+98,70+98,70+98,70+98,80)/11=98,56.$$

Chetlanishlar jadvali

W_i	$\Delta W_i = W_i - \overline{W}_i$	ΔW_i^2
98,30	-0,26	0,0676
98,40	-0,16	0,0256
98,40	-0,16	0,0256
98,50	-0,06	0,0036
98,50	-0,06	0,0036
98,60	0,04	0,0016
98,60	0,04	0,0016
98,70	0,14	0,0196
98,70	0,14	0,0196
98,70	0,14	0,0196
98,80	0,24	0,0576

$$\Sigma w_i^2 = 0,2456.$$

3) Standart chetlanish s_2^2 va dispersiya $V_2 = s_2^2$

$$s_2 = (0,2456/10)^{0,5} = 0,16,$$
$$V_2 = s_2^2 = 0,0256;$$

4) Ishonch chegarasi va uning yarim kengligi

$$\Delta\bar{W}_2 = 0{,}16 \cdot 2{,}23 / 11^{0{,}5} = 0{,}11,$$

$$\bar{W}_2 \pm \Delta\bar{W}_2 = 98{,}56 \pm 0{,}11.$$

5) Haqiqiy qiymat μ=98,50 ishonch chegarasidan chiqib ketmagani sababli tizimli xato yo'q . Cho'ktirib titrlash usuli ham to'g'ri natija beradi.

D. Fisher mezoni F_{hisob} hisoblab ikkala usul dispersiyalarini solishtiramiz:

$$F_{hisob} = V_1 / V_2 = 0{,}0441 / 0{,}0256 = 1{,}72.$$

P=0,99, n_1= 11 va *n_2= 11* uchun (1.3-jadvaldan) F_{jadval}=4,47. Modomiki F_{hisob}=1,72<F_{jadval}=4,47 ekan dispersiyalar farqi ahamiyatsiz. Dispersiyalar bir tekis. Ikkala usul natijalari ham takroriyligi jihatdan qiyoslanishi joiz, shuning bilan birga cho'ktirish usulida titrlash natijalarining takroriyligi GSX ga nisbatan bir muncha yaxshiroq (V_1>V_2).

E. Ikki xil usulda olingan o'rtacha qiymatlarni solishtiramiz. Yuqorida ko'rsatilgandek ikkala usul natijalari ham to'g'ri, binobarin ularni bir tanlanmaning tarkibiy qismlari deb qarash mumkin. *t*-mezondan foydalanganda ham shunday xulosaga kelish mumkin.

V_1 va V_2 dispersiyalar bir tekis (ularning farqi statistik ahamiyatsiz) bo'lgani uchun o'rta vaznli dispersiyani hisoblaymiz $\bar{V} = \bar{s}^2$:

$$\bar{V} = \bar{s}^2 = [(n_1 - 1)V_1 + (n_2 - 1)V_2] / (n_1 + n_2 - 2) =$$

$$= [(11-1) \cdot 0{,}0441 + (11-1) \cdot 0{,}0256] / 20 = 0{,}00925.$$

Styudent koeffitsiyenti t_{hisob}:

$$t_{hisob} = (|\bar{W}_1 - \bar{W}_2| / V^{-0{,}5}) \cdot [n_1 \cdot n_2 / (n_1 + n_2)]^{0{,}5} =$$

$$= (|98{,}47 - 98{,}56| / 0{,}00925^{0{,}5})[11 \cdot 11 / (11+11)]^{0{,}5} = 2{,}19.$$

P=0,99 *va* $n=n_1+n_2=22$ uchun 1.1-jadvaldan t_{jadval} = 2,83. Modomiki, t_{hisob}= 2,19<t_{jadval}= 2,83 W_1 va W_2 o'rtacha qiymatlar, ya'ni har xil usullarda olingan natijalar orasidagi farq statistik jihatdan

ahamiyatsiz. Ikkala usulda olingan natijalarni bitta tanlanma tarkibiga kiritib, n_1+n_2 bitta tanlanma variantlar majmuasi deb hisoblash mumkin.

6. E vitaminini sanoatda ishlab chiqarilgan namunasida α-tokoferol-atsetat (TFA) massa ulushini W aniqlash uchun gaz – suyuqlik xromatografiyasi vositasida quyidagi natijalar olindi: kiritilgan TFA haqiqiy miqdori μ= 91,35 %; amalda TFA uchun quyidagi o'rtacha qiymat ($n=5$, $P=0.95$) $\overline{W} \pm \Delta\overline{W} = (93,4 \pm 1,95\%)$ va standart chetlanish $s=1,57$ qiymatlari aniqlangan.

t -mezonni qo'llab, t_{jadv}=2,78 bilgan holda usuldan olingan natija to'g'riligini tavsiflang.

Yechilishi. Styudent (funksiyasi) t_{hisob} koeffitsiyentini hisoblaymiz:

$$t_{hisob} = |\overline{W} - \mu| n^{0,5}/s = (93,04 - 91,35)5^{0,5}/1,57 = 2,41.$$

t_{hisob} va t_{jadv} qiymatlari kiyoslansa t_{hisob}=2,41<t_{jadv}=2,78, madomiki, $t_{hisob} < t_{jadv}$ tahlil etilgan namunadagi TFA miqdorining o'rtacha qiymati $\overline{W}$=93,04 va haqiqiy qiymati m=91,35 orasidagi farq statistik jihatdan ahamiyatsiz. Qo'llangan GSX usulida ayni holatda tizimli xato yo'q.

7. O'pka kassalligiga tashxis qo'yishda ishlatiladigan (radioaktiv texnitsiy izotopi bilan tamg'alangan albumin mikrosferasi) radiofarmatsevtik preparat tarkibidagi qalay (II) tahlil etilib, uchta bir xil flakonlar parallel tahlil etilganda har bir flakonda milligramm hisobida mg/flakon quyidagi natijalar olindi: 0,075: 0,080 va 0,085.

Ishonch ehtimolligi P=0,95 bo'lganda parallel natijalar o'xshashligini baholang.

Yechilishi. Natijalar o'xshashligini taqribiy baholash uchun uchta natijadan ikkitasi orasidagi maksimal farqni $L(P,n)$ mezonini standart chetlanish s ko'paytmasiga solishtirish kifoya. L-mezonni P=0,95 mustaqil aniqlashlar soni n=3 uchun jadvaldagi qiymati $L(P,n)$=3,31.

Ikkita parallel aniqlash orasidagi maksimal farq absolut qiymatini hisoblaymiz: |0,085 – 0,075| = 0,010.

Masalaning shartida keltirilgan ma'lumotlar: n=3 variant qiymatlari 0,075; 0,080; 0,085: Styudent koeffitsiyenti $t_{0,95}$ = 4,30 asosida oddiy

usulda standart chetlanish s= 0,0035 ekanligini hisoblab topamiz.

$L(P,n)\cdot s$ ko'paytmasini hisoblasak:

$$L(P,n)\cdot s=3,31\cdot 0,0035= 0,012.$$

Modomiki, ikki parallel natija orasidagi maksimal farq 0,010 ko'paytma $L(P,n)\cdot s$ =0,012 dan kichik ekan, natijalarni o'xshash deb hisoblash mumkin.

1.7.2.Masalalar

1. Ichakda erib ketadigan qobig' bilan qoplangan natriy diklofenak dori shaklining qutichasida bitta tabletkasida 25 mg natriy diklofenak borligi ko'rsatilgan. Mazkur dori vositasi sifat nazoratini amalga oshirish uchun bitta tabletka HCl ning suvdagi 0,1 mol/l eritmasida ma'lum muddat ushlab turib, tabletkadagi farmakologik faol modda (ya'ni, natriy diklofenak) eritmaga o'tkazildi. Beshta parallel tahlil natijalariga ko'ra 120 daqiqa davomida natriy diklofenakni dekloratsiya etilgan 25 mg massasidan quyidagi foizlari eritmaga o'tgani aniqlandi: 8,3; 8,5; 8,8; 8,9; 9,1. O'rtacha qiymatning ishonch chegarasini $\overline{W}\pm\Delta\overline{W}$, ishonch ehtimolligi P=0,95 uchun hisoblang. *Javobi*: $\overline{W}\pm\Delta\overline{W}$=(8,7±0,4)%

2. «Kimyoviy toza» markali natriy xlorid namunasida sulfat , fosfat, bromidlar aralashmasi foiz qiymatlari turli usullarda aniqlanib beshta parallel aniqlashda quyidagi natijalar olindi: sulfat-ionlari: 0,0004; 0,0005; 0,0006; 0,0007; 0,0008; fosfat–ionlar: 0,0008; 0,0009; 0,0010; 0,0012; 0,0014; bromid–ionlar: 0,0010; 0,0010; 0,0020; 0,0030; 0,0040. Ishonch ehtimolligi P=0,95 uchun natijalar o'rtacha qiymatini ishonch chegarasini hisoblang.

Javobi: sulfat ionlar uchun (0,0006±0,0002)%, fosfat ionlar uchun (0,0011±0,0003)%, bromid ionlar uchun – (0,0020+0,0016)%.

3. Deklorativ hujjatga binoan tarkibida 5 mg farmakologik faol moddasi bo'lgan gliboral (glibenklamid) tabletka dori shaklini sifat nazoratida har bir tabletkadagi farmakologik faol modda dozalarining bir xilligi tekshirildi. Beshta parallel tahlilda gliboralning quyidagi

massalari m (milligramda) aniqlandi: 4,96; 4,97; 5,00; 5,02; 5,04. Ishonch ehtimolligi P=0,95 bo'lsa, aniqlangan gliboral – farmakologik faol modda o'rtacha massasining ishonch chegarasi va nisbiy xatoligini hisoblang.

Javobi: $\overline{m} \pm \Delta\overline{m}$=5,00±0,04 mg, $\overline{\varepsilon}$=0,8%.

4. Atsifein tabletkalari - dori shaklining sifat nazoratida uning tarkibiga aralashib qolgan 4-aminofenol miqdori spektrofotometrik usulda tahlil etildi. Beshta parallel aniqlashda aralashmaning quyidagi massa foizlari aniqlandi: 0,010; 0,010; 0,020; 0,020; 0,030. Ishonch ehtimolligi P=0,95 bo'lganda, o'rtacha qiymatning ishonch chegarasi va nisbiy xatoligini hisoblang.

Javobi: $\overline{W} \pm \Delta\overline{W}$=(0,018±0,010)%, $\overline{\varepsilon}$=55,6%

5. Suyuq dori preparati – α-bromizovalerian kislota etil efiri (substansiya) – refraktometrik usulda tahlil etilganda beshta parallel tahlilda nurning sinish ko'rsatgichining quyidagi qiymatlari aniqlandi: 1,4493; 1,4494; 1,4497; 1,4499; 1,4500. Ishonch ehtimolligi P=0,95 uchun olingan natijalar takroriyligi, o'rtacha qiymatning ishonch chegarasi $\overline{n} \pm \Delta\overline{n}$ va nisbiy xato $\overline{\varepsilon}$ ni hisoblang.

Javob: $\overline{n} \pm \Delta\overline{n} = 1,4497 \pm 0,0004$; $\overline{\varepsilon} = 0,03\%$

6. Suyuq dori preparati – otinum (quloqqa tomiziladigan suyuq dori, har bir flakonida 2 g/10 ml) sifat nazoratini amalga oshirish uchun piknometrik usulda zichligi d o'lchandi va beshta parallel tahlilda quyidagi natijalar aniqlandi g/ml: 1,058; 1,059; 1,06; 1,060; 1,061. Ishonch ehtimolligi P= 0,95 bo'lganda o'rtacha zichlikning ishonch chegarasi va nisbiy xatolikni hisoblang.

Javobi: $\overline{d} \pm \Delta\overline{d} = 1,060 \pm 0,001\ g/ml$; $\overline{\varepsilon} = 0,09\%$.

7. Dori preparati – metformin gidroxlorid (substansiya) sifat nazorati uchun quritish jarayonida massani m kamayishi tahlil etildi. Beshta parallel tahlilda namuna massasiga nisbatan quyidagi kamayish foiz qiymatlari aniqlandi: 0,10; 0,10; 0,20; 0,20; 0,30. Ishonch ehtimolligi P=0,95 bo'lganda, tahlil natijalarining takroriyligi, o'rtacha qiymatning ishonch chegarasi va nisbiy $\overline{\varepsilon}$ xatolikni hisoblang.

Javobi: $\overline{m} \pm \Delta\overline{m}$=(0,18±0,010)%, $\overline{\varepsilon}$=55,6%.

8. Dori shakli amizol (amitriptillin gidroxlorid) sifat nazorati beshta parallel tahlilida tabletkalar massasi (mgda) tortilganda quyidagi

natijalar olindi: 133; 133; 134; 134; 135. Ishonch ehtimolligi P=0,95 bo'lganda, tahlil natijalarining takroriyligi, o'rtacha qiymatning ishonch chegarasi va nisbiy $\overline{\varepsilon}$ xatolikni hisoblang.

Javobi: $\overline{m}\pm\Delta\overline{m}$=133,8±1,0 mg, $\overline{\varepsilon}$=0,7%.

9. Yodometrik tahlil uslubining to'g'riligini tekshirish maqsadida inyeksiya uchun ishlab chiqarilgan analginning 50% eritmasining beshta parallel tahlilidan har bir millilitr eritmada analginning quyidagi massalari *(m)* aniqlandi, (grammlarda): 0,497; 0,499; 0,500; 0,502; 0,503. Bir millilitr eritmadagi analginning haqiqiy massasi μ=0,500g. Tahlil uslubi natijalarining takroriyligini (o'rtacha qiymat ishonch chegarasi $\overline{m}\pm\Delta\overline{m}$ va nisbiy xatoligini hisoblash asosida) hamda ishonch ehtimolligi P=0,95 uchun, agar sistematik xato bo'lsa, uning qiymatini hisoblab uslubning to'g'riligini baholang.

Javobi: $\overline{m}\pm\Delta\overline{m}$=0,500±0,003 g; $\overline{\varepsilon}$=0,6%. Haqiqiy qiymat 0,500g ishonch chegarasi oralig'ida, tizimli xato yo'q. Uslubdan olingan natijalar to'g'ri.

10. Uslubning takroriyligi va to'g'riligini baholash maqsadida DL metionin (o'ta toza substansiya) preparatining namunasi suvsiz potensiometrik titrlash usulida sinchiklab tahlil etildi va beshta parallel tahlilda asosiy moddaning quyidagi massa ulushlari aniqlandi, %: 99,900; 99,910; 99,910; 99,920; 99,930. Preparat tarkibidagi asosiy moddaning haqiqiy miqdori μ=99,900%. O'rtacha qiymatning ishonch chegarasi $\overline{W}\pm\Delta\overline{W}$ va nisbiy xatosini hisoblab, tahlil uslubi natijalari takroriyligi, agar sistematik xato bo'lsa, uning qiymati orqali uslub to'g'riligini P=0,95 uchun baholang.

Javobi: $\overline{W}\pm\Delta\overline{W}$=(99,914±0,013)%, $\overline{\varepsilon}$=0,01%. Haqiqiy qiymat 99,900 ishonch chegarasining quyi chegarasidan bir oz kichik. Ozgina tizimli xato mavjud δ=0,01%, ammo bu xatolik tasodifiy xatodan ortiq emas.

11. Piratsetam (substantsiya) dori preparatining sifat nazorati yuqori samarali suyuqlik xromatografiyasi (YuSSX) usulida bajarilib, asosiy modda piratsetamning quyidagi massa foizlari aniqlandi: 98,9: 99,1: 99,4:99,5: 99,7. Preparat tarkibidagi piratsetamning haqiqiy miqdori μ=99,3%. Ishonch ehtimolligi P=0.95 bo'lsa, o'rtacha qiymatning ishonch chegarasi $\overline{W}\pm\Delta\overline{W}$ va nisbiy xatosi $\overline{\varepsilon}$ ni hisoblab,

uslub natijalari takroriyligini, tizimli xato asosida uslub natijalarining to‘g‘riligini baholang.

Javobi: $\overline{W} \pm \Delta\overline{W}$=(99,3±0,4)%. Haqiqiy qiymat ishonch chegarasi oralig‘ida. Tizimli xato mavjud emas. Uslub to‘g‘ri natijalar beradi.

12. Piratsetam (substansiya) dori preparatida begona aralashmalar yig‘indi foiz miqdorining beshta parallel aniqlashlar natijasi: 0,45; 0,48; 0,50; 0,52; 0,55. Begona aralashmalarning haqiqiy miqdori μ=0,50%. Ishonch ehtimolligi P=0,95 bo‘lganda, o‘rtacha qiymatning ishonch chegarasi, natijalar takroriyligi va tizimli xato bor yoki yo‘qligini aniqlang.

Javobi: $\overline{W} \pm \Delta\overline{W}$=(0,50±0,05)%. 0,50% ishonch chegarasi doirasidan chiqmagan. Tizimli xato mavjud emas. Uslub to‘g‘ri natijalar beradi.

13. Sintez qilingan $Na_2Mn(HCOO)_4 \cdot 4H_2O$ tarkibli marganesning formiatli kompleksidagi uglerod va vodorod foiz miqdorlari aniqlaganda quyidagi natijalar olindi, %: C – 13,20; 13,45; 13,60; H – 3,20; 3,28; 3,36; 3,44. Ishonch ehtimolligi P=0,95 bo‘lganda Pirson mezonini va (1.16) tengsizligini qo‘llab, natijalarning o‘xshashligini tavsiflang.

Javobi: tahlil natijalari uglerod bo‘yicha ham, vodorod bo‘yicha ham o‘xshash.

Bajarilishi mumkin bo'lgan amaldan, lozim amalni bajarmoq maqtovga sazovardir.

Lutsiy Anney Seneka, qadimgi yunon davlat arbobi faylasuf, dramaturg (eramizdan avvalgi 4-yil–eramizning 65-yili)

II BOB GRAVIMETRIK TAHLIL

2.1. GRAVIMETRIK TAHLIL HAQIDA UMUMIY MA'LUMOTLAR

Birinchi bobda (1.2 ga qarang) aytib o'tilganidek, gravimetrik tahlil yoki gravimetriya miqdoriy tahlil usullaridan biri bo'lib, bu usul tahlil etilayotgan namunadagi aniqlanuvchi tarkibiy qismni turg'un tarkibli moddaga to'liq o'tkazib, uning miqdorini o'lchash massasini aniq tortishga asoslangan.

Masalan, suvli eritmadagi sulfat kislotani aniqlash uchun unga bariy tuzlarining (masalan, bariy xlorid $BaCl_2$ tuzi) suvdagi eritmasidan qo'shiladi. Suvda oz eriydigan bariy sulfat cho'kmasi hosil bo'ladi:

$$BaCl_2 + H_2SO_4 \rightarrow BaSO_4 \downarrow + 2HCl.$$

Cho'ktirish shunday sharoitda bajariladi-ki sulfat ionlarining deyarli hammasi to'liq miqdoran, ya'ni minimal yo'qotish bilan ($BaSO_4$ ni juda oz bo'lsada, erishi sababli) cho'ksin. Bariy sulfat cho'kmasi u hosil bo'lgan to'yingan eritmadan ajratiladi, eruvchan aralashmalardan tozalash uchun yuviladi, quritiladi, cho'kmaga yutilgan uchuvchan moddalardan qutilish uchun qizdiriladi va toza bariy sulfat analitik tarozida tortiladi. Hosil bo'lgan bariy sulfat massasini bilgan holda tahlil etilgan dastlabki eritmadagi sulfat kislota massasi hisoblanadi.

Yana bir misol, dori preparatdagi xinin gidroxloridni gravimetrik usulda aniqlash. Xinin gidroxlorid preparatining aniq tortimini (tax-

minan 0,5 g) suvda eritib, ishqor NaOH eritmasidan qo'shiladi. Xinin gidroxloridi xininga aylanadi. Hosil bo'lgan xinin xloroform bilan ekstraksiyalanadi. Tarkibida xinin bo'lgan xloroformlik ekstraktni ajratib olib, xloroform haydaladi. Toza xinindan iborat qoldiq quritiladi, tortiladi va dastlabki namuna xinin gidroxlorid tortimidagi xinin massasi hisoblanadi.

Gravimetriya – farmakopeya tahlil usuli. Kimyoviy elementlar va ular birikmalarini gravimetrik aniqlashning turli usullari ishlab chiqilgan.

2.2. GRAVIMETRIK TAHLIL USULLARNING TASNIFI

Gravimetrik usullarni keng tarqalgan tasnifiga ko'ra, ular namunadagi tarkibiy qismni ajratish usuli bo'yicha: cho'ktirish, haydash, ajratib olish hamda termogravimetrik usullarga bo'lingan. Tegmogravimetriya uskunaviy tahlil usullariga mansub.

Cho'ktirish usulining mohiyati. Eritmadagi aniqlanuvchi tarkibiy qism unga qo'shilayotgan cho'ktiruvchi reagent bilan kimyoviy reaksiyaga kirishib oz eriydigan cho'kma hosil qiladi. Cho'kma ajratib yuviladi, quritiladi (zarur bo'lsa qizdiriladi) va analitik tarozida tortiladi. Misol sifatida sulfat yoki bariy ionlarini bariy sulfat $BaSO_4$ shaklida aniqlash; Temirni eruvchan tuzlaridagi temir (III) ionlarini $Fe(OH)_3 \cdot H_2O$ holida cho'ktirib, cho'kmani ajratib, quritib, qizdirilib turg'un tarkibli birikma Fe_2O_3 holida tortish: kalsiy ionlarini kalsiy oksalat $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ holida cho'ktirib, $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ holida yoki suvsiz CaC_2O_4 holida yoki $CaCO_3$, CaO, $CaSO_4$ hollarida tortish: nikelni bisdimetilglioksimat $[NiL_2]$, bunda L deprotonlashgan dimetilglioksim $(CH_3CNOH)_2$ holida aniqlash va boshqalar.

Haydash usuli. Aniqlanuvchi tarkibiy qism tahlil etiluvchi namunadan gazsimon modda sifatida ajratiladi (haydaladi) va bevosita haydash usulida haydalgan modda, bilvosita haydash usulida esa qoldiqning massasi aniq tortiladi.

Masalan, kalsiy karbonat $CaCO_3$ tarkibidagi CO_2 miqdorini aniqlash uchun kalsiy karbonat namunasi (tortim) kislotada eritiladi.

$$CaCO_3+2HCl \rightarrow CO_2\uparrow+CaCl_2+H_2O$$

Ajralayotgan, uglerod (IV) oksidi yutgichga yuttiriladi va yutgichning massasini ortishiga ko'ra unga yutilgan, binobarin namuna tarkibida mavjud bo'lgan, CO_2 massasi aniqlanadi.

Bevosita haydash usuli tahlil etiluvchi namunada (masalan, dori preparatida)gi suvni aniqlash uchun ishlatiladi (farmakopeya usuli). Buning uchun teskari sovutgich va suyuqlik kondensatini yig'ish uchun darajali qabul qilgich bilan jihozlangan, hajmi 250–300 ml, shisha kolbaga 10–20 g tahlil etiluvchi namuna solib, 100 ml toluol yoki ksilol qo'shib sekin qaynatiladi. Aralashma qaynatilganda namuna tarkibidagi suv sekin bug'lanib, teskari sovutgichda kondensatlanadi va suv tomchilari qabul qilgichda yig'iladi. Namunadagi barcha suv haydab bo'lingach, uy haroratigacha sovutiladi, qabul qilgichda yig'gichda yig'ilgan suvning hajmi o'lchanadi va uning zichligini bilgan holda haydalgan suvning massasi hisoblanadi.

Haydashning bilvosita usullari namunadagi uchuvchan moddalarni (jumladan namunadagi zaif bog'langan suvni) aniqlashda keng qo'llaniladi. Buning uchun dori preparatining namunasi (tortim) termostatda (quritish javonida), o'zgarmas haroratda quritilib, massaning kamayishi aniqlanadi. Quritish harorati, muddati va boshqa konkret sharoitlar tahlil etiluvchi obyektning tabiatiga ko'ra tahlil uslubida ko'rsatiladi.

Aksariyat hollarda tahlilni bajarish uchun 0,5–1,0g tahlil etiluvchi namuna olinadi, oldindan massasi aniqlangan quruq byuks yoki tigel (chinni kosacha)ga solinadi, termostat (quritish javonida) taqriban ikki soat davomida belgilangan harorat (odatda, 100 –110^{0}C) da quritiladi. Mazkur haroratda zaif bog'langan suv va uchuvchan moddalar uchib ketadi. So'ngra byuks (tigel) qurigan namuna bilan tezda quritgichli eksikatorga joylanib, 30–50 daqiqa uy haroratida sovutiladi, so'ngra byuks (tigel) ichidagi qurigan namuna bilan birga analitik tarozida tortiladi.

Mazkur amal takrorlanadi, namuna termostat (quritish shkafida) yana avvalgi (100-110^0) haroratida faqat qisqaroq muddat, taqriban bir soat davomida quritiladi. Bunday amallar byuks (tigel) massasining kamayishi to'xtab turg'un (doimiy) massaga kelguncha takrorlanadi

va so'nggi ikki quritish natijasidagi farq analitik tarozi sezgirligi, ±0,0002 g oralig'ida bo'lguncha davom ettiriladi.

Qator hollarda quritish vakuumda, ba'zan uy haroratida quritgichli eksikator (yoki vakuum eksikatorda) bajariladi.

Bayon etilgan, massaning kamayishini aniqlaydigan usul dori vositalari sifatini nazorat etishda eng ko'p qo'llaniladigan usul hisoblanadi.

Bu usul juda sodda, shuning bilan birga, universal bo'lgani uchun nazorat analitik laboratoriyalarida, turli ko'rinishlarda o'nlab, hatto yuzlab dori vositalarining tahliliga qo'llab kelinmoqda. Quyida quritilganda massani kamayishi zaruriy farmakopeya testi hisoblangan ba'zi dori preparatlar misol sifatida keltirilib, doimiy massaga keltirish harorati selsiy gradusida berildi va ayrim dorilar uchun massa kamayishining belgilangan me'yorlari ko'rsatildi: adrenalin gidrotartrat (uy harorati, konsentrik sulfat kislotali vakuum eksikatorda, massaning kamayishi 0,5% dan oshmasligi kerak), akrixin (105–110°,<8%), aminazin (100–105°,<0,5%), analgin (100–105°,<5,5%), barbamil (100–105°,<1,5%), vinilin (90 – 95°,4 soat<15), B_2 vitamini – riboflavin (100 – 105°,<1,5), B_6 vitamini – piridoksin gidroxlorid (100 – 105°,<0,5), B_{12} vitamini – siankobalamin (vakuumda 105° va 5 mm simob ustuni, <12), geksanal (100–105°,<1), glukoza (100–105°,<10), glutamin kislotasi (100–105°,<0,5), 0,2 g massali degidroxol kislotasining tabletkasi (vakuumda 110° va 15 mm simob ustuni bosimida <8,5), dibazol (70 – 80°,<1,5), dimedrol (100 – 105°,<0,5), tibbiy jelatin (100 – 110°,<16), izoniazid (100–105°,<0,5), kalsiy laktat (120°,<30), kodein (100-105°,<6), kodein fosfat (100–105°,<7,0,) kodein gidroxlorid (100 – 105°,<0,5), kofein (80°,<0,5), suvsiz lanolin (100 – 105°,<1), mezaton (100–105°,<0,5), metil testosteron (100–105°,<1), metionin (100 – 105°,<0,5), naftizin (100–105°,<0,5), nikotinamid (100–105°,<0,5), nikotin kislotasi (100–105°,<0,5), paratsitamol (100–105°,<0,5), pregnin (100–105°,<0,5), prednizon (100–105°,<0,5), rutin (135°,6 – 9%), sarkolizin (100–105°,<6), sulgin (100–105°,<5–8) tetratsiklin gidroxlorid (60°, vakuumda 5 ml simob ustuni, 3 soat<2), teobromin (100–105°,<0,5), fenatsetin (100–105°, < 0,5), teofillin (100–105°, < 9,5), ftivazid

(120^0,<7), furadonin (100–105^0,<7,5), xinin digidroxlorid (100–105^0,<3), efedrin gidroxlorid (100–105^0,<0,5).

Yuqorida keltirilgan misollar ko'pligi bilvosita haydash usuli dori preparatlarining sifat nazoratida ulardagi uchuvchan moddalarni aniqlash uchun amalda qo'llanish ko'lami naqadar keng, shart-sharoitlari xilma-xil ekanligi haqida tasavvur beradi.

Haydash usullari ba'zan ekstraksiya usuli bilan birgalikda qo'llanadi. Aniqlanuvchi tarkibiy qism suvli eritmadan organik ekstragent (masalan, xloroform) bilan organik qatlamga o'tkazilib, suvli qatlamdan ajratiladi. Organik erituvchi (ekstragent) haydaladi va qolgan quruq qoldiq tortiladi. Xinin gidroxlorid, barbituratlarning natriyli tuzlari, natriy tiopental va boshqa qator shular kabi dori preparatlar ana shunday tahlil etiladi.

Bilvositali haydash usuli uchun boshlang'ich tortim me'yoriy massasini hisoblash. Tahlil etiluvchi namunadagi uchuvchan moddalarni aniqlash, yuqorida ko'rsatilganidek, nihoyatda keng qo'llaniladigan bilvosita haydash usulida dastlabki tortimning eng maqbul massasi m ni hisoblashda ish avvalida va so'ngida analitik tarozida tortish nisbiy xatoligi ±0,2% dan oshmasligi nazarda tutiladi. Boshlang'ich tortim massasi m shunday bo'lishi kerak-ki, haydalishi lozim bo'lgan moddalar massasi ham va haydalgandan keyin qolgan quruq qoldiqning massasi ham 0,1 grammdan kam bo'lmasin. Mazkur talabga binoan boshlang'ich tortimning minimal massasi (2.1) formula asosida hisoblanadi:

$$m = m(x) \cdot 100\% / W(x), \qquad (2.1)$$

bunda $m(x)$–haydalayotgan x moddaning massasi – 0,1 g; W(x) – uchuvchan modda X ning, m–tortimdagi massa ulushi. Uning miqdori 50% dan ortmaydi; $W(x) \leq 50\%$. $W(x)$ ning taqriban qiymati avvaldan ma'lum bo'lishi shart.

Misol. Mis (II) sulfat pentagidrati $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ tarkibidagi suvni vositali haydash usulida aniqlash uchun tortimning maqbul massasini hisoblang.

Yechilishi. Tortimning m massasini (2.1) formula bilan hisoblaymiz:

$$m = m_{(H_2O)} \cdot 100\% / W_{(H_2O)}.$$

Yuqorida bayon etilganidek $m(H_2O)$=0,1 g. Kristallogidratning kimyoviy formulasiga asosan $W(H_2O)$ hisoblaymiz:

$$W(H_2O) = 5M(H_2O) \cdot 100\%/M(CuSO_4 \cdot 5H_2O) =$$
$$= 5 \cdot 18 \cdot 100\%/249,7 = 36,04\%$$

Tortimning maqbul massasi

$$m = 0,1 \cdot 100\% / 36,04 = 0,2775 \quad g.$$

Shunday qilib, tortimning boshlang'ich massasi ~0,28 grammdan kam bo'lmasligi kerak.

Amalda quritilganda massasi atigi 0,5% kamayadigan, ya'ni 0,5% uchuvchan modda saqlagan obyektlardan 1 grammga yaqin tortim olinadi. Bazi hollarda dori preparatlaridagi uchuvchan aralashma va namlikning farmakopeya tahlilida ana shunday aniqlanadi.

Bunday aniqlashning nisbiy xatoligining E foiz qiymatini baholaymiz. Bu qiymat har bir tortishdagi analitik tarozi aniqligi (0,0002g), tahlil uchun olingan boshlang'ich tortim massasi m va tahlil davomida uchib ketuvchi x aralashmaning massasi $m(x)$ ga bog'liq.

Tortim analitik tarozida ikki marta, massasi kamayishidan avval va kamaygandan so'ng tortiladi. Binobarin analitik tarozida tortish xatoligi $\Delta m = \pm(2 \cdot 0,0002) = \pm 0,0004$g ga teng bo'ladi. Bu qiymat asosida absolut xatolik hisoblanadi.

Agar m=1 g bo'lib, undagi uchuvchan modda miqdori $W(x)$=0,5% foizni tashkil etsa u holda $m(x)$=1·0,5/100=0.0050 g. Binobarin, nisbiy xatolik,

$$E = \Delta m \cdot 100\% / m(x) = 0,0004 \cdot 100 / 0,0050 = 8\%$$

uchuvchan tarkibiy qismning 8% ni tashkil qiladi.

Shunday qilib, uchuvchan tarkibiy qism 1 g tortimning qariyb 0,5% tashkil etganda 8% xatolik ro'y beradi. Tortim massasi oshirilganda (yuqorida keltirilgandek) tahlil xatoligi kamayadi.

Ajratib olish usullari. Aniqlanuvchi tarkibiy qism (odatda, eritmadan) ajratib olinadi, masalan, elektroliz jarayonida elektrodlarning

birida moddaning ajralishi (elektrogravimetrik usul). Ajralgan modda saqlagan elektrod yuviladi, quritiladi va tortiladi. Modda ajralgan elektrod massasining ortishiga ko'ra elektrodda ajralgan moddaning massasi topiladi.

Oltin va mis qotishmalari ana shunday tahlil etiladi: qotishma eritiladi, oltin ajratib olingach, eritmada qolgan mis(II) elektrogravimetrik usulda aniqlanadi.

Termogravimetrik usullar. Bu usullar, uy haroratidan berilgan haroratgacha uzluksiz qizdirish davomida, tahlil etiluvchi modda massasini muttasil o'lchab borishga asoslangan. O'lchovlar massani uzluksiz o'lchaydigan termotarozi, moddani qizdirib turuvchi elektrisitgich (elektropech) haroratni o'lchab boruvchi termojuft, solishtirma etalon va qizdirilayotgan modda massasi va haroratini muttasil yozib boruvchi o'zi yozar uskuna bilan ta'minlangan *derivatograflarda* amalga oshiriladi. Termogravimetrik tahlilda tahlil etiluvchi modda platina (yoki boshqa inert issiqqa chidamli moddadan tayyorlangan) tigelga solinib derivatografning massani uzluksiz o'lchovchi termotarozisiga joylangach, berilgan tartibli tezlikda isitila boradi. Tahlil etiluvchi modda massasini, haroratga bog'liq ravishda o'zgarish tasviri, *termogravigramma* ko'rinishida, o'zi yozar uskunada yoziladi. Termogravigrammaning ordinata o'qida massa, absissa o'qi bo'ylab vaqt yoki harorat joylashtirilgan (2.1-rasmga qaralsin). Isitish havoda yoki inert gaz, masalan, azot atmosferasida olib boriladi.

Ko'pchilik moddalar isitish jarayonida o'z tabiati va qizdirilayotgan atmosferaning tarkibiga ko'ra suvsizlanish, suyuqlanish, izomerlanish, parchalanish, oksidlanish va hokazo termik o'zgarishlarning biror turiga uchraydi. Bu *termik o'zgarishlar* uzluksiz emas, balki bosqichma-bosqich, *berilgan haroratning tor oralig'ida* sodir bo'ladi. Termik o'zgarishlarning aksariyatida massaning o'zgarishi sodir bo'ladi, ammo suyuqlanish, izomerlanish va boshqa shu kabi o'zgarishlarda massa o'zgarmaydi. Tahlil etiluvchi modda massasining o'zgarishi termogravigrammada muayyan aniqlikdagi pog'onalar ko'rinishida yoziladi. Bu kabi pog'onalar bir nechta bo'lishi mumkin. Tajribadan so'ng har bir termik o'zgarish pog'onasiga tegishli massaning o'zgarishi aniqlanib, termik samaralar (effektlar) tabiati aniqlanadi,

termogravigramma sharxlanadi. Juda ko'p hollarda tahlil etiluvchi moddadagi suv va boshqa tarkibiy qismlar ana shunday aniqlanadi.

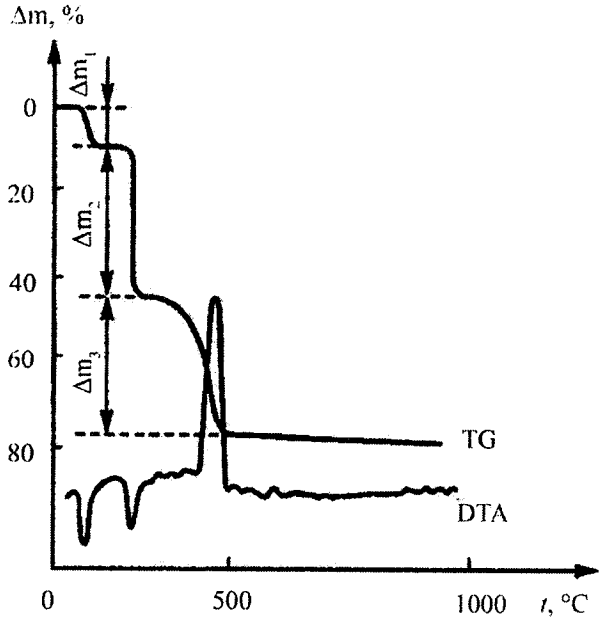
Odatda, termogravigramma (TG) egrisi bilan bir vaqtda dervatografning o'zi yozar uskunasi haroratning o'zgarishi (*T* egrisi); massasi o'zgarib yoki o'zgarmay sodir bo'ladigan issiqlik (endo- va ekzotermik) samaralarni (DTA differensial – termik tahlil yoki *termogramma*); massa o'zgarishining differensial termogravimetriya egrisi (DTG egrisi) va boshqa termik o'zgarishlar dinamikasini aks ettiruvchi chiziqlarni qayd etadi. Ana shunday tadqiqotlar majmuasi *termik tahlil* deb ataladi. (Aytish lozimki, termik tahlil fizik-kimyoda suyuqlanish diagrammalari vositasida tuzilgan termik egrilar ma'nosini ham anglatadi).

Termogravigrammani sharxlash uchun tahlil etiluvchi dastlabki modda va uning termik o'zgarish mahsulotlarining IQ spektrlari yozib olinadi. Avvalo dastlabki moddaning IQ spektri, termogrammasi va termogravigrammasi yozib olinadi, so'ngra isitish jarayoni tugallangach xona haroratigacha sovutilgan tigeldagi qoldiq-termik o'zgarishlarni oxirgi mahsulotining IQ spektri yozib olinadi. Termogramma va termogravigrammadan termosamaralar mavjudligi va ular sodir bo'lgan haroratlar aniqlanadi. So'ngra alohida ilmiy tajriba o'tkaziladi: modda, termogrammada qayd etilgan u yoki bu termosamara haroratida, bevosita derivatograf yoki termostatda (quritish javonida) termosamara sodir bo'lgan haroratda, doimiy massaga kelguncha qizdiriladi. So'ngra qoldiq sovutilib IQ spektri yozib olinadi. Olingan spektrlar asosida termik o'zgarishlarning u yoki bu pog'onasida qanday moddalar hosil bo'lgani haqida fikr yuritiladi. Termogravimetrik usullar ko'proq anorganik va koordinatsion birikmalar tahlilida, masalan suv miqdorini aniqlashda, organik moddalar tahlilida esa kamroq qo'llanadi.

Misol. $Zn(HOC_6H_4COO)_2 \cdot 2H_2O$ tarkibli, ruxning salitsilatli kompleksining termogravimetrik tahlili.

Bu birikma xavoda 1000^0 gacha uzluksiz qizdirilganda (2.1-rasm) massaning kamayishiga doir uchta termosamara qayd etilgan: -80^0–110^0C (endotermik, massaning maksimal kamayishi –90^0C da); – 190^0 –250^0C (endotermik, massaning maksimal kamayishi –230^0C da) va –

410-480°C (ekzotermik, massaning maksimal kamayishi – 460°C da). Kuzatilgan termosamaralarda dastlabki massaga nisbatan Δm_1=9,59%, Δm_2=36,77% va Δm_3=31,98% massalar kamaygan. 500°C dan yuqori haroratda massaning kamayishi kuzatilmaydi.



2.1-rasm. **Ruxning salitsilatli kompleksining termogravigrammasi (TG) va termogrammasi (DTA): Δm,% kompleks massasining dastlabki tortim massasiga nisbatan kamaygan foiz miqdori. DTA egrisidagi minimumlar tegishli endotermik termosamaraga tegishli.**

Kompleks birikmaning dastlabki, termik parchalanish, ya'ni termolizdan avvalgi namunasi va termoliz mahsuloti IQ yutilish spektrlari vositasida 2.1-rasmda keltirilgan termogravigramma (TG) va termogramma (DTA)lar sharxi ~80°–110°C oralig'ida tahlil etilayotgan namuna suvsizlanayotganini bildiradi:

$$Zn(HOC_6H_4COO)_2 2H_2O \rightarrow Zn(HOC_6H_4COO)_2 + 2H_2O$$

~190°–250°C oralig'ida ro'y berayotgan ikkinchi termosamara kompleks birikmadagi ikkita salitsil kislota molekulasidan bittasi ajralayotganini bildiradi:

$$Zn(HOC_6H_4COO)_2 \rightarrow Zn(OC_6H_4COO)+HOC_6H_4COOH$$

Uchinchi termosamara ~400°–490°C oralig'ida, ikkinchi bosqichda hosil bo'lgan rux monosalitsilati havodagi kislorod bilan oksidlanib uglerod (IV) oksidi va suv ajratadi, ya'ni oksidlanib parchalanadi. Quruq qoldiq rux oksididan iborat:

$$Zn(OC_6H_4COO)+7O_2 \rightarrow ZnO+7CO_2+2H_2O$$

Shuni takidlash lozimki, yuqoridagilardan ma'lum bo'lishicha termogravimetriya usullarida aniqlovchi tarkibiy qism tahlil etiluvchi moddadan ajratib olinmaydi, balki tahlil etiluvchi namunaning o'zi tadqiq etiladi.

Shuning uchun bu usullar tahlilning gravimetrik usullari tasnifiga shartli ravishda (har doim emas) kiritiladi.

2.3. CHO'KTIRISH USULI

Cho'ktirish usuli-gravimetrik tahlilning mukammal ishlab chiqilgan va eng keng tarqalgan usullaridan biri hisoblanadi.

2.3.1. Gravimetrik tahlilning asosiy bosqichlari

Gravimetrik tahlil cho'ktirish usulining asosiy bosqichlari quyidagilardan iborat:

- Tahlil etiluvchi namuna tortim massasini va cho'ktiruvchi hajmi (yoki massasi)ni hisoblash;
- Tahlil etiluvchi namuna tortimini tortib olish;
- Tahlil etiluvchi namuna tortimini eritish;

- Cho'ktirish, ya'ni aniqlanuvchi tarkibiy qismning *cho'ktirilgan shaklini* hosil qilish;
- Filtrlash (cho'kmani cho'ktirilgan eritmasidan ajratish);
- Cho'kmani yuvish;
- Cho'kmaning massasi, turg'un holga kelguncha quritish yoki lozim bo'lsa, qizdirish bilan gravimetrik (tortiluvchi) shaklni hosil qilish; gravimetrik shaklni tortish;
- Tahlil natijalarini hisoblash, ularga statistik ishlov berib taqdimot etish.

Bu amallarning har birini qisqa ko'rib chaqamiz.

2.3.2. Tahlil etiluvchi namuna tortimi massasini va cho'ktiruvchi hajmini (massasini) hisoblash

Tahlil uchun olinadigan tortim massasi, binobarin analitik tarozida tortiladigan massa, ixtiyoriy emas. Agar tortim juda kam olinsa, keyingi amallardagi nisbiy yo'qotishlar natijasida tahlilning nisbiy xatoligi ortadi. Agar, aksincha, juda katta tortim olinsa, cho'ktiriladigan shakl ko'p hosil bo'ladi, filtrlash, yuvish qiyinlashadi, birgalashib cho'kish natijasida cho'kma ifloslanadi, tahlil vaqti cho'ziladi va ko'p reaktiv sarf bo'ladi.

Shuning uchun tortimning maqbul massasini baholash lozim. Tahlil etiluvchi modda tortimining maqbul massasini hisoblashda aniqlanuvchi tarkibiy qismning tahlil etiluvchi namuna va gravimetrik shakldagi massa ulushi, gravimetrik shaklning massasi, tortishdagi tizimli xato (odatda ±0,0002 g), hosil bo'ladigan cho'kma toifasi-amorf, mayda yoki yirik kristall ekanligi e'tiborga olinadi.

Ko'pincha gravimetrik tahlil xatosi ±0,2% dan oshmasligi nazarda tutiladi. Xatoligi faqat tortish xatoligidangina iborat bo'lib, cho'kmaning oz bo'lsa-da erishi natijasida aniqlanuvchi ion eritmada qisman cho'kmay qolishi, cho'kmani yuvilishidagi xatoliklar – tarozida tortish xatoligidan kam bo'lgan tahlil usuli tanlanadi.

Analitik tarozida tortishning nisbiy xatosi E(2.2) tenglama asosida hisoblanadi:

$$E=\Delta m\cdot 100\%/m. \qquad (2.2)$$

Bunda Δm=0,0002g, m=tahlil etiluvchi moddaning tortimi, grammda.

Gravimetrik tahlil nisbiy xatoligining absolut qiymati 0,2% dan oshmasligi zarur. Bu xatolik tortishning nisbiy xatosi $E\leq 0,2\%$ bilan belgilanganligi sababli (2.2) tenglamaga muvofiq:

$$0,2\%=0,0002\cdot 100\%/m.$$

Binobarin gravimetrik tahlil xatosi ±0,2% dan oshmasligi uchun tortimning maqbul massasi

$$m = 0,0002\cdot 100\% / 0,2 = 0,1 \quad g.$$

0,1 grammdan kam bo'lmasligi kerak.

Tabiiyki, (2.2) ifodaga ko'ra tortimning massasi (m) qanchalik katta bo'lsa, tahlilning nisbiy xatosi shunchalik kichik bo'ladi. Ammo juda katta tortim olish yuqorida ko'rsatilgan sabablarga ko'ra tavsiya etilmaydi.

Cho'ktirish usulida faqat dastlabki tortimgina emas, balki gravimetrik shaklning so'nggi tortimi ham tortilib, uning ham massasi 0,1 grammdan kam bo'lmasligi lozim. Tahlil etiluvchi moddaning boshlang'ich tortimi hisoblanganda bu shart e'tiborga olinishi kerak.

Amalda, dastlabki tortimning maqbul massasini hisoblaganda so'nggi gravimetrik shaklning massasi 0,1 gramdan kam bo'lmasligi nazarda tutiladi.

Juda ko'p tadqiqotlar natijalarini umumlashtirib, gravimetrik (tortiluvchi) shaklning maqbul massasi quyidagicha bo'lishi tavsiya etilgan: katta hajmli amorf cho'kmalar uchun ~0,1 g, kristall cho'kmalar uchun – 0,1 dan 0,5 grammgacha (yengil cho'kmalar uchun 0,1–0,2g, og'ir cho'kmalar uchun 0,4–0,5g.)

Gravimetrik shaklning massasi, uning tarkibi va dastlabki namuna tarkibidagi aniqlanishi lozim bo'lgan tarkibiy qismning taqribiy miqdorini bilgan holda, har bir konkret moddaning o'ziga mos

dastlabki tortim massasini hisoblash mumkin.

Odatda, boshlang'ich tortimning massasi tahlil uslubida ko'rsatiladi.

Bayon etilganlarni quyidagi misollarda ko'rib chiqamiz.

1-misol. $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ dagi Fe(III) ni ammiak eritmasi bilan temir (III) gidroksidi holida cho'ktirib (cho'ktirilgan shakl $Fe(OH)_3$), so'ngra cho'ktirilgan shaklni quritib, qizdirib, gravimetrik shakl Fe_2O_3 ga o'tkazib, gravimetrik aniqlash uchun boshlang'ich tortimni hisoblash.

Cho'ktirilgan shaklni hosil qilish:

$$FeCl_3+3NH_3 \cdot H_2O \rightarrow Fe(OH)_3\downarrow+3NH_4Cl$$

Cho'ktirilgan shakl suvda deyarli erimaydigan amorf cho'kma bo'lib, kuchli gidratlangan bo'ladi.

Gravimetrik shaklni olish

$$2Fe(OH)_3 \xrightarrow{800^0-900^0C} Fe_2O_3+3H_2O$$

Yuqorida bayon etilgandek (cho'kma amorf bo'lgani uchun) gravimetrik shakl massasini $m(Fe_2O_3)$=0,1 g deb qabul qilamiz.

Bir mol gravimetrik shaklda ikki atom Fe(III), bir mol temir (III) xloridida esa bir temir atomi mavjud. Binobarin dastlabki tortimdagi temir (III) xloridning mol miqdori gravimetrik shakldagi temir (III) oksidi mol miqdoridan ikki barovar ko'p bo'lishi kerak. Unda temir (III) xloridning dastlabki tortim massasi quyidagicha hisoblanadi:

$$m(FeCl_3 \cdot 6H_2O = 2m\ (Fe_2O_3) \cdot M(FeCl_3 \cdot 6H_2O) / M(Fe_2O_3) =$$
$$= 2 \cdot 0,1 \cdot 270,3/150,7 \approx 0,340g.$$

Shunday qilib, temir (III) xloridning dastlabki tortimi ~0,340 grammdan kam bo'lmasligi kerak.

2-misol. $Ba(NO_3)_2$ tuzidagi bariyni, gravimetrik bariy xromat $BaCrO_4$ (tortiluvchi shakl) holida aniqlash uchun boshlang'ich tortim massasini hisoblash. Cho'ktirilgan shakl bariy xromat – mayda kristalli cho'kma.

Yuqorida bayon etilganiga muofiq (cho'kma mayda kristalli bo'lgani uchun) gravimetrik shakl massasini $m(BaCrO_4)$=0,3 g ga teng deb qabul qilamiz.

Bariy nitrat dastlabki tortimining massasi $m[Ba(NO_3)_2]$ tortimdagi bariy nitrat mollar soni (n) ning uning molar massasi ko'paytmasiga teng:

$$m[Ba(NO_3)_2] = n \cdot M[Ba(NO_3)_2]$$

Boshlang'ich tortimdagi bariy nitratning mollar soni tortiluvchi shakldagi bariy xromatning mollar soniga teng, ya'ni

$$n = m(BaCrO_4) / M(BaCrO_4)$$

Shuning oqibatida

$$m[Ba(NO_3)_2] = m(BaCrO_4) \cdot M[Ba(NO_3)_2]/M(BaCrO_4) = \\ = 0,3 \cdot 261,3/253,3 = 0,31 g.$$

Shunday qilib, bariy nitratning dastlabki tortimdagi massasi ~0,31 grammdan kam bo'lmasligi kerak.

Umumiy holda tahlil etiluvchi modda dastlabki tortimining eng kam maqbul massasi (grammlarda) (2.3) formula bilan hisoblanadi.

$$m=100m(GSH) \cdot F/W(X). \qquad (2.3)$$

Bunda m(GSh) – grammlarda ifodalangan gravimetrik shakl massasi; F – gravimetrik omil (analitik ko'paytuvchi, hisoblash omili), $W(X)$ – tahlil etiluvchi moddadagi aniqlanuvchi tarkibiy qismning massa foizi.

Gravimetrik shaklning son qiymati bir gramm gravimetrik shaklga mos keladigan aniqlanuvchi tarkibiy qismning massasiga teng.

Gravimetrik shakl (2.4) tenglama asosida aniqlanuvchi tarkibiy qism X molar massasining $M(X)$, gravimetrik shakl molar massasiga nisbatini bir mol gravimetrik shakl hosil bo'lishi uchun kerak bo'lgan aniqlanuvchi tarkibiy qismning mol soniga ko'paytirilganiga teng:

$$F=n\cdot M(X)/M(GSH) \qquad (2.4)$$

Masalan $FeCl_3\cdot 6H_2O$ ning ikki molidan bir mol gravimetrik shakl Fe_2O_3 hosil bo'lsa, unda n=2, agar bir mol $Ba(NO_3)_2$ dan bir mol gravimetrik shakl $BaCrO_4$ hosil bo'lsa, unda n=1.

2.1-jadvalda misol tariqasida qator gravimetrik shakllarning gravimetrik omillari son qiymatlari keltirilgan.

2.1-jadval

Gravimetrik shakl massasidagi m(GSh) aniqlanuvchi tarkibiy qism X massasini m(x) hisoblashda m(X)=F·m(GSh) ishlatiladigan gravimetrik (analitik) omillar F

X	Gravimetrik shakl	F
Li	Li_3PO_4	$3M(Li)/M(Li_3PO_4)=0,1798$
K	K_2PtCl_6	$2M(K)/M(K_2PtCl_6)=0,1609$
Mg	$Mg_2P_2O_7$	$2M(Mg)/M(Mg_2P_2O_7)=0,2184$
Mg	$Mg(C_9H_6ON)_2$–oksixinolyat	$M(Mg)/M[Mg(C_9H_6ON)_2]=0,07775$
Ca	CaO	$M(Ca)/M(CaO)=0,7147$
Ca	$CaC_2O_4\cdot H_2O$	$M(Ca)/M(CaC_2O_4\cdot H_2O)=0,2743$
Ca	$CaSO_4$	$M(Ca)/M(CaSO_4)=2944$
Sr	$SrC_2O_4\cdot H_2O$	$M(Sr)/M(SrC_2O_4\cdot H_2O)=0,4524$
Ba	$BaSO_4$	$M(Ba)/M(BaSO_4)=0,5884$
Al	Al_2O_3	$2M(Al)/M(Al_2O_3)=0,5293$
Cu	$Cu(C_9H_6ON)_2$–oksixinolyat	$M(Cu)/M[Cu(C_9H_6ON)_2]=0,1806$
Ag	AgCl	$M(Ag)/M(AgCl)=0,7526$
Zn	$Zn_2P_2O_7$	$2M(Zn)/M(Zn_2P_2O_7)=0,4292$
Cr	$BaCrO_4$	$M(Cr)/M(BaCrO_4)=0,2053$
Fe	Fe_2O_3	$2M(Fe)/M(Fe_2O_3)=0,6994$
Fe_3O_4	Fe_2O_3	$2M(Fe_3O_4)/3M(Fe_2O_3)=0,9666$
Ni	$NiC_8H_{14}N_4O_4$–bisdimetilglioksimat	$M(Ni)/M(NiC_8H_{14}N_4O_4)=0,2031$
P	$Mg_2P_2O_7$	$M(P)/M(Mg_2P_2O_7)=0,2783$
P_2O_5	$Mg_2P_2O_7$	$M(P_2O_5)/M(Mg_2P_2O_7)=0,6378$
SO_4	$BaSO_4$	$M(SO_4)/M(BaSO_4)=0,4116$
Cl	AgCl	$M(Cl)/M(AgCl)=0,2774$
Br	AgBr	$M(Br)/M(AgBr)=0,4255$
H_2SO_4	$BaSO_4$	$M(H_2SO_4)/M(BaSO_4)=0,4202$
SCN	AgSCN	$M(SCN)/M(AgSCN)=0,3500$

Cho'ktiruvchining miqdori (hajmi yoki massasi) tahlil etiluvchi namuna tarkibida bo'lishi mumkin bo'lgan aniqlanuvchi tarkibiy qismning miqdoriga ko'ra hisoblanadi. Cho'kma to'liq ajralishi uchun cho'ktiruvchining mo'tadil ortiqcha miqdori qo'shiladi. Cho'kma cho'ktiruvchi bilan ifloslanib qolmasligi uchun cho'ktiruvchi me'yordan ortiqcha qo'shilmaydi. Agar cho'ktiruvchi uchuvchan bo'lib (masalan, HCl, $NH_3 \cdot H_2O$), qizdirilganda cho'kma sirtidan uchib ketadigan bo'lsa, uni cho'ktirishning kimyoviy tenglamasidagidan, ya'ni stexiometrik miqdoridan 2–3 marta ortiq olish mumkin. Agar cho'ktiruvchi uchuvchan bo'lmasa (masalan, bariy xlorid $BaCl_2$) undan faqat 1,5 barobar ortiqcha qo'shiladi.

Cho'ktiruvchiga qo'yilgan asosiy talablar

1) Cho'ktiruvchi cho'ktiriluvchi ionga nisbatan spetsifik va selektiv bo'lishi shart.

2) Cho'ktiruvchi imkon qadar uchuvchan bo'lgani ma'qul, ya'ni qizdirilganda cho'ktirilgan shakldan oson uchib ketishi kerak.

Masalan, bariy kationlari suvli eritmalardan sulfat kislota, natriy, kaliy va boshqa sulfatlar eritmasi qo'shib cho'ktiriladi. Cho'kmani quritish va qizdirish jarayonida unga sorbsiyalangan sulfat kislota uchib ketadi, ammo sorbsiyalangan sulfat tuzlarining cho'kmadagi aralashmasi uchib ketmaydi. Binobarin bariyni sulfat holida cho'k-tirish uchun sulfat tuzlari eritmasi emas, balki sulfat kislota eritmasi bilan cho'ktirish kerak.

Eng muhim anorganik cho'ktiruvchilar sifatida HCl, H_2SO_4, H_3PO_4, NaOH, NH_3, $AgNO_3$, $BaCl_2$, $(NH_4)_2C_2O_4$, $(NH_4)_2HPO_4$ va boshqalarning eritmalari ishlatiladi.

Organik cho'ktiruvchilar sifatida, dimetilglioksim, 1-nitroza-2-naftol, 8-oksixinolin, shovul kislotasi va boshqa organik birikmalarning eritmalari ishlatiladi. Metall kationlari bilan barqaror ichki kompleks birikmalar hosil qiluvchi organik cho'ktiruvchilar anorganik cho'ktiruvchilarga nisbatan qator afzalliklarga ega.

1) Metallarning ichki kompleks birikmalari, odatda, suvda juda kam eriydi, bu esa aniqlanuvchi metall kationining to'liq cho'ktirilishini ta'minlaydi.

2) Ichki kompleks birikmalar molekular kristallik tuzilishga ega bo'lganligi sababli ularni adsorbsion xususiyati ion tuzilishlik anorganik cho'kmalarning adsarbsion xususiyatidan kam. Shuning uchun ichki kompleks birikma eritmadagi aralash moddalarni kamroq adsorbsiyalagani sababli cho'kmasi tozaroq bo'ladi.

3) Kationlar aralashmasidan faqat bir kationni selektiv yoki hatto spetsifik cho'ktirish imkoni bor.

4) Ichki kompleks birikma molekular massasi anorganik cho'kti-ruvchilar bilan cho'ktirilgan cho'kma molekular massasidan katta bo'lgani sababli (gravimetrik omil F qiymati kamaygani uchun) nisbiy xatolik kamayadi.

Cho'ktiruvchining hajmi uning *kerakli miqdori* va eritmasining *konsentratsiyasiga nisbatan* hisoblanadi. Yuqorida ta'kidlanganidek, cho'ktiruvchi eritmadan ko'proq qo'shiladi. Juda oz bo'lsa-da, qisman eruvchanligi sababli eritmada qolayotgan cho'ktiriluvchi moddaning massasi 0,0002 grammdan, ya'ni analitik tarozining aniqligidan oshmasligi kerak. Aks holda, cho'kmaning qisman eruvchanligi sababli moddaning yo'qolish tuzatmasi hisobga olinishi kerak.

Misol. Sulfat kislotani bariy sulfat $BaSO_4$ holida gravimetrik aniqlash uchun cho'ktiruvchining miqdori va maqbul hajmini hisoblaymiz. 100 ml sulfat kislota eritmasidagi sulfat kislotaning taqribiy massasi 0,2 g: $m(H_2SO_4)$=0,2 g. Cho'ktiruvchi-bariy xlorid $BaCl_2$ ning suvdagi 0,2 mol/l lik eritmasi. Cho'ktiruvchi eritma tahlil etiluvchi sulfat kislota eritmasiga qo'shilganda bariy sulfatning oq mayda kristalli cho'kmasi, cho'ktirilgan shakl hosil bo'ladi:

$$BaCl_2 + H_2SO_4 \Rightarrow BaSO_4 \downarrow + 2HCl.$$

Cho'kma (to'yingan eritmasida to'la shakllangach) ajratiladi, yuviladi, qizdiriladi va tortiladi.

Yechilishi. 1) Tahlil etiluvchi eritmadagi sulfat kislotaning taqribiy miqdorini $n(H_2SO_4)$ ko'rib chiqamiz:

$$n(H_2SO)_4=m(H_2SO_4)/M(H_2SO_4)=0.2/98,08\approx0,002 \text{ mol}.$$

2) Tahlil etiluvchi eritmadagi sulfat kislotaning hammasini bariy sulfatga aylantirish uchun kerakli (stexiometrik nisbatdagi) bariy xlorid 0,2 mol/l eritmasining hajmini hisoblaymiz. 0,002 mol sulfat kislotani bariy sulfatga aylantirish uchun reaksiya tenglamasi bo'yicha, 0,002 mol bariy xlorid kerak.

0,2 mol/l konsentratsiyali $BaCl_2$ eritmasining 1000 ml hajmida 0,2 mol $BaCl_2$ bor.

0,002 mol $BaCl_2$ uning 0,2 molarlik eritmasini $V(BaCl_2)$ hajmida bo'ladi. Shunday ekan:

$$V(BaCl_2)=0{,}002\cdot 1000/0{,}2\approx 10 \text{ ml};$$

3) Bariy xlorid uchuvchan bo'lmagan cho'ktiruvchilar toifasidan bo'lgani sababli, yuqorida bayon etilganidek, 1,5 barobar ortiqcha olinadi, ya'ni mazkur konsentratsiyali cho'ktiruvchi eritmasining maqbul hajmi $1{,}5\cdot 10$ ml=15 ml.

Keltirilgan misolda cho'ktiruvchining molar konsentratsiyasi ma'lum bo'lgan.

Agar cho'ktiruvchi eritmasini molar emas, foiz konsentratsiyasi berilgan bo'lsa cho'ktiruvchi miqdorini hisoblash uchun cho'ktiruvchi eritmasining zichligini bilmoq kerak.

Cho'ktiruvchining miqdori va uning eritmasi hajmini hisoblashga doir yana bir misol (5-misol) 2.5.1-bo'limda keltirilgan.

2.3.3. Tortimni (olish) tortish

Tahlil etiluvchi moddaning dastlabki namunasi analitik tarozida ±0,0002 g aniqlikda tortiladi.

Tortilishi lozim bo'lgan tortim aynan shu tarozida tortilgan toza va quruq shisha byuksga solinadi.

Aksariyat hollarda analitik tarozida tortishdan avval tortimning taqribiy massasi texnik yoki apteka tarozida tortiladi. Tortim solingan byuks massasi va quruq (bo'sh) byuks massasining farqidan tortimning aniq massasi hisoblanadi.

2.3.4. Tortimni eritish

Tortim tahlil uslubida ko'rsatilgan sharoitda tegishli erituvchida eritiladi. Ko'pincha erituvchi sifatida distillangan suv yoki kislota eritmasi ishlatiladi. Erituvchi sifatida distillangan suv ishlatilsa, uning maqbul hajmi 100–150 ml ni tashkil etadi.

2.3.5. Cho'ktirish (cho'ktirilgan shaklni hosil qilish)

Bu amal cho'ktirish usulining eng muhim amallaridan hisoblanadi.

Cho'ktirish amalining asosiy maqsadlari: cho'kma hosil bo'lgan eritmada uning eruvchanligini kamaytirish, adsorbsiya, okklyuziya va birgalashib cho'kish oqibatida cho'kmaning ifloslanishini imkon qadar kamaytirish, cho'kma zarralari filtrdan o'tib ketmasligi yoki filtr teshiklarini berkitib qo'ymasligi uchun yetarli darajada yirikroq bo'lishiga erishishdan iborat.

Cho'ktirish usulida kristall va amorf cho'kmalar bilan ishlashga to'g'ri keladi, biroq cho'kmalarning bu toifalarini keskin chegaralash imkoni yo'q.

Kristall cho'kma zarralari amorf cho'kmaga nisbatan yirikroq, eritmadagi aralashmalarni kamroq sorbsiyalaydi, osonroq filtrlanadi. Shuning uchun ko'pincha (imkon qadar) amorf cho'kma emas, balki kristalli cho'kma hosil qilishga harakat qilinadi va tegishli yirik kristallar hosil bo'ladigan sharoitlar muhayyo etiladi.

Cho'ktirilgan shaklga qo'yilgan talablar

1) Aniqlanuvchi tarkibiy qism cho'kmaga miqdoran to'liq o't-mog'i kerak.

Cho'kmaning eruvchanligi nihoyatda kam bo'lib, cho'kmaning erib ketgan massasi analitik tarozi aniqligi, ya'ni 0,0002 grammdan ortmasligi kerak. Shuning uchun bir necha xil cho'ktirilgan shakllar orasidan eruvchanligi eng kam bo'lgani tanlanadi.

Masalan, sulfat ionlari suvli eritmalardan $CaSO_4$, $SrSO_4$, $BaSO_4$, $PbSO_4$ cho'kmalari holida cho'ktirilishi mumkin. Bu cho'kmalarning eruvchanlik ko'paytmalari mos ravishda $2{,}5 \cdot 10^{-5}$; $3{,}2 \cdot 10^{-7}$; $1{,}1 \cdot 10^{-10}$;

$1{,}6 \cdot 10^{-8}$. Ulardan bariy sulfat eng oz eruvchanlikka ega. Shuning uchun, cho'ktirilgan shakl sifatida bariy sulfat tanlanmog'i, ya'ni sulfat ionlari, bariy tuzlari bilan cho'ktirilgani ma'qul.

2) Cho'kma cho'ktiruvchining ortiqcha miqdorida erib ketmasligi kerak.

3) Cho'kmada yot aralashmalar bo'lmasligi kerak.

4) Cho'kma tashqi ta'sirlarga nisbatan turg'un bo'lishi kerak (oksidlanmasligi, qaytarilmasligi va boshqalar).

5) Quritish, qizdirish jarayonida aniqlanuvchi tarkibiy qism yo'qolmasdan to'laligicha tortiluvchi-gravimetrik shaklga o'tmog'i shart.

6) Cho'kma aralashmalardan yaxshi yuvilishi va oson filtrlanishi uchun mos ravishda tuzilishga ega bo'lishi kerak. Yuqorida qayd etilganidek, cho'kma zarralari yirik kristall tuzilishda bo'lgani ma'qbul, chunki sirti kichik bo'lgani sababli eritmadagi begona zarralarni sorbsiyalash xususiyati kam, filtr teshiklariga kirib berkitib qo'ymaydi, binobarin oson filtrlanadi.

Sanab o'tilgan umumiy talablardan tashqari tahlil uslublarida konkrekt obyektga xos boshqa talablar ham ko'rsatiladi.

Kristall va amorf cho'kmalarning hosil bo'lish sharoitlari. Suyultirilgan eritmalardan cho'kma hosil bo'lmaydi. To'yingan eritmada cho'kma va to'yingan eritma orasida geterogen muvozanat o'rnatilgani sababli cho'kmaning massasi o'zgarmay saqlanadi. Eritmaning kosentratsiyasi to'yingan eritma konsentratsiyasidan ortgandagina cho'kma tushadi, ya'ni cho'kma metastabil o'ta to'yingan eritmadan cho'ka boshlaydi.

O'ta to'yingan eritmalar nisbiy o'ta to'yinish yoki o'ta to'yinish darajasi P bilan (2.5) tenglamaga muvofiq tavsiflanadi.

$$P = (C - S) / S. \qquad (2.5)$$

Bunda C – berilgan, o'ta to'yingan eritma konsentratsiyasi, S – to'yingan eritmaning muvozanat konsentratsiyasi (cho'kmaning eruvchanligi). Shubhasiz $C > S$ bo'lishi aniq, P qiymat qancha katta bo'lsa, eritma shunchalik o'ta to'yingan bo'ladi.

O'ta to'yinish darajasi P katta bo'lsa, amorf cho'kma hosil bo'ladi: agar P kichik bo'lsa, kristall cho'kma hosil bo'ladi.

O'ta to'yingan eritmalar termodinamik beqaror (metastabil) va ertami, kechmi tarkibidagi erigan moddalar, eritma termodinamik turg'un, to'yingan holga kelgunicha, cho'kmaga tusha boshlaydi. O'ta to'yingan eritmaning metastabil holatda mavjud bo'lish oralig'i (konsentratsiya va harorat oralig'i) erigan modda va erituvchi tabiatiga ko'ra turlichadir.

Cho'kmaning hosil bo'lishi murakkab jarayon. Avval juda mayda kristall tugunchalar kristallanish markazlari paydo bo'ladi. Kristall markazlari juda mayda kristall tugunchalaridan tashqari, begona zarralar, masalan, chang zarrasi yoki shisha idish devorini shisha tayyoqcha bilan ishqalanganda hosil bo'ladigan shisha zarralari hisobiga ham paydo bo'lishi mumkin. Paydo bo'lgan juda mayda kristall markazlari yana erib ketishi yoki o'lchami yiriklashishi – kristallning o'sishi kuzatiladi.

Kristallanish markazlarining hosil bo'lish tezligi V_1 va kristallarni yiriklashish tezligi V_2 ni eritmaning o'ta to'yinish darajasidan bog'liqligi turlicha bo'lib (2.6) va (2.7) tengliklarda ifodalanadi:

$$V_1 = K_1 P^n, \tag{2.6}$$

$$V_2 = K_2 P. \tag{2.7}$$

Bu yerda $n \approx 4$; K_1 va K_2 koeffitsiyentlar $K_1 < K_2$. (2.6) va (2.7) tengliklarga muvofiq o'ta to'yinish darajasi kichik bo'lganda $V_1 < V_2$ bo'lgani uchun kristallarning o'sishi, kristallanishning yangi markazlarining hosil bo'lishiga ko'ra tezroq bo'ladi. Bunday sharoitda kristalli cho'kma hosil bo'lib, ularning o'lchamlari kattaroq bo'ladi. Aksincha, o'ta to'yinish darajasi P ning yuqori qiymatlarida $V_1 > V_2$, ya'ni kristallanishning yangi markazlarini hosil bo'lish tezligi yuqori bo'lganda, kristallning o'sishiga (yiriklashishiga) nisbatan kristallanishning yangi markazlari ko'proq hosil bo'ladi. Bunday sharoitda yoki amorf, yoki o'lchami kichik (eritmadagi aralashmalarning ko'proq sorbsiyalovchi) mayda kristallar hosil bo'lib, ular filtrdan o'tib keti-

shi yoki uning teshiklarini yopib qo'yishi oqibatida tahlil jarayonini mushkullashtiradi va gravimetrik tahlil xatoligini oshiradi.

Cho'kmaning eruvchanligi juda kichik bo'lganda, cho'ktiruvchidan ozgina qo'shilishi bilan yuqori o'ta to'yinish darajasiga erishiladi. Bunday sharoitda o'lchami ~10^{-7} sm bo'lgan kolloid zarralar hosil bo'ladi. Ularning koagulatsiyasi natijasida iviq amorf cho'kma hosil bo'ladi. Masalan, quyidagi hollarda shunday amorf cho'kmalar hosil bo'ladi.

Cho'kma tarkibi	Eruvchanlik ko'paytmasi
$Fe(OH)_3$	$6{,}3\cdot10^{-38}$
$Al(OH)_3$	$3{,}2\cdot10^{-34}$
CuS	$6{,}3\cdot10^{-36}$
Ag_2S	$6{,}3\cdot10^{-50}$

Odatda, cho'ktirish o'ta to'yinish darajasi kichik bo'lgan sharoitda olib boriladi. Buning uchun cho'ktiruvchining eritmasi juda sekin (tomchilab), ayniqsa cho'ktirish avvalida, qo'shiladi va eritmada lokal yuqori o'ta to'yinish sohalari paydo bo'lmasligi uchun muttasil va bir tekis aralashtirib turiladi. Harorat ortganda eruvchanlik ortishi, kichik zarralar erib, (sekin sovutilganda erigan kichik zarralar) erimay qolgan yirikroq zarralar sirtida kristallanishini hisobga olib, cho'ktiriluvchi va cho'ktiruvchi eritmalari isitiladi, so'ngra tomchilab qo'shib aralashtiriladi. Ba'zida eruvchanlikni oshiruvchi, masalan, kislota eritmasidan qo'shish natijasida ham kichik zarralarning erishi va kristallning o'sishi (yiriklashishi)ga erishiladi.

Hosil bo'lgan cho'kma to'yingan eritma bilan dinamik muvozanatda bo'ladi. Cho'kma tarkibidagi ionlar to'yingan eritmadagi ionlar bilan almashib turadi. Kichik kristallarning erishi va ularni yirikroq kristall sirtida qayta kristallanishi (kristallni o'sishi) hisobiga cho'kmaning kristallik strukturasi takomillashib, uning solishtirma yuzasi kichrayadi. Natijada, kichik kristallar sirtiga yopishgan ifloslikiar desorbsiyalanib eritmaga o'tadi, okklyuziyalangan (cho'kmaning tez hosil bo'lishi asnosida uning ichiga kirib qolgan) eritma zarralari cho'kmadan ajralib chiqadi. Bu jarayonlar harorat oshganda

tezlashadi. Umuman olganda cho'kma strukturasini ana shunday takomillashuv jarayoni *cho'kmani yetilishi* deb ataladi.

Cho'kma oson filtrlanadigan kristallar ko'rinishigacha shakllanishi, yetilishi uchun hosil bo'lgan eritmada bir necha soatdan o'nlab soat davomida saqlanadi. Cho'kmali eritma isitilib kristall cho'kmaning yetilish vaqtini qisqartirish mumkin.

Yuqoridagi fikrlarni nazarda tutib, gravimetrik tahlilda kristall cho'kma hosil qilish uchun quyidagi asosiy sharoitlar zarurligini ta'kidlash joiz.

1) Cho'ktirish jarayonida tahlil etiluvchi suyultirilgan eritmaga cho'ktiruvchini suyultirilgan eritmasidan qo'shiladi.

2) Cho'ktiruvchining eritmasi sekin, tomchilab (ayniqsa, cho'ktirilish avvalida) ehtiyotlik bilan muttasil aralashtirib qo'shiladi.

3) Cho'ktirish cho'ktiruvchining issiq eritmasini tahlil etiluvchi moddaning isitilgan eritmasiga qo'shib amalga oshiriladi.

4) Ba'zi hollarda, cho'ktirishni eruvchanlikni qisman oshirsa ham, eruvchan komplekslar hosil qilmaydigan qo'shimcha modda (masalan, ozgina kislota) ishtirokida olib borish yaxshi natija beradi.

5) Hosil bo'lgan cho'kma yetilishi uchun to'yingan eritmaning tubida ma'lum muddat saqlanadi.

Ammo gravimetrik tahlilda hamma vaqt ham kristall cho'kmalar hosil bo'lavermaydi. Masalan, temir (III) yoki aluminiyni aniqlashda ularni hajmdor, amorf, gidratlangan gidroksidlar hosil qilinadi. Katta solishtirma sirtga ega bo'lgani uchun bunday cho'kmalar eritmadan yot moddalarni sorbsiyalash xususiyatiga ega. Bundan tashqari, ular kolloid eritma hosil qilishi ham mumkin. Kolloid eritma hosil bo'lmasligi (kolloid zarralarning koagulatsiyasi) uchun tahlil etiluvchi eritmaga koagulatsiyalovchi elektrolit qo'shib harorat oshiriladi.

Amorf cho'kmalar to'yingan eritmada uzoq muddat saqlanganda eskirib, o'z xususiyatini o'zgartirib, qiyin filtrlanadigan bo'lib qoladi. Shunday bo'lsada ba'zan ular ham, cho'kmaning yetiltirish maqsadida eritmada ma'lum muddat saqlanadi, bu haqida tahlil uslubida takidlangan bo'ladi. Amorf cho'kmalar yuvilganda cho'kma peptizatsiya hodisasiga uchrab, yuvilish jarayonida filtrdan o'tib ketishi mumkin. Peptizatsiya hodisasining oldini olish uchun cho'kma

issiq suv, ba'zi hollarda peptizatsiya hodisasiga xalal beruvchi elektrolitning issiq eritmasi bilan yuviladi.

Agar cho'ktirilgan shakl amorf cho'kma holida bo'lsa, oson filtrlanishi va yo'qotishlarni kamaytirish uchun cho'kmaning imkon qadar zich bo'lishiga harakat qilinadi.

Amorf cho'kmalarning hosil bo'lish shartlari

1) tahlil etiluvchi moddaning issiq konsentrik eritmasiga cho'ktiruvchining issiq konsentrik eritmasi qo'shila boradi. Shunday sharoitda kolloid zarralar koagulatsiyasi sodir bo'lib, cho'kma zichroq bo'ladi;

2) cho'ktiruvchining issiq eritmasi, kolloid eritma hosil bo'lmasligi uchun tez qo'shiladi;

3) zarur bo'lganda eritmaga koagulatsiyalovchi elektrolit qo'shiladi;

4) cho'kma eritmada uzoq qolib ketmasligi kerak. Odatda, cho'ktirish sharoiti (cho'ktirilgan shaklni hosil qilish) tahlil uslubida batafsil yozilgan bo'ladi.

2.3.6. Cho'kmani filtrlash va yuvish

Cho'kma eritmadan, agar u kristall cho'kma bo'lsa yetilgandan so'ng, amorf cho'kma cho'ktirilishi bilanoq filtrlab ajratiladi. Filtrlash shisha yoki aksariyat holda kulsiz qog'oz filtrlarda bajariladi.

Kulsiz qog'oz filtrlarning zichligi va teshiklarining o'lchami har xil bo'lib, bunday ma'lumot filtr o'ramining sirtida turli rangli yozuvlar yoki tasmalar bilan belgilanadi. Eng zich filtr–ko'k tasma o'rtacha zichlikdagi filtr oq, zichligi kamroq (teshiklari kattaroq) filtrlar qora yoki qizil tasmalar bilan belgilangan bo'ladi. O'rtacha va zich filtrlar kristall cho'kmalarni filtrlashda, zichligi kichikroq filtrlar esa amorf cho'kmalarni filtrlashda ishlatiladi. Ishlab chiqariladigan doira shaklidagi filtrlarning diametrlari, odatda, 6,7,9 va 11 sm. Kulsiz qog'oz filtr yondirib qizdirilganda qoladigan kulining massasi analitik tarozi aniqligi (±0,0002 g) dan kam bo'lgani uchun, filtrda qolgan kulning massasi gravimetrik shakl massasi o'lchanganda hisobga olinmaydi.

Avval filtrdan cho'kmaning ustidagi tiniq eritma o'tkaziladi. Qolgan cho'kma cho'ktirilgan stakanning o'zida yuvilib, chayindilar filtrdan o'tkaziladi, so'ngra cho'kmaning hammasi filtrga to'liq ko'chiriladi. Filtrda ham cho'kma yuviladi. Yuvish suyuqligining tarkibi (issiq yoki sovuq suv yoki biror moddaning eritmasi) va cho'kmaning yuvish sharoiti tahlil uslubida ko'rsatiladi.

Zarurat tug'ilganda cho'kmaning eruvchanligi sababli to'liq cho'kmasligi, yuvish jarayonida oz qismini yo'qotilishi hisoblab chiqiladi. Ayni hisoblashlar misollar tariqasida 2.5.1-bo'limida keltirilgan.

2.3.7. Gravimetrik shaklni hosil qilish

Cho'kma (cho'ktirilgan shakl) filtrga o'tkazilgach va yuvilgandan so'ng filtr bilan birgalikda, quritish shkafida, taqriban 100°C da quritiladi. Quruq filtr cho'kmasi bilan muqaddam qizdirilib tortilgan, chinni tigelga joylashtirib gazning kichik alangasida sekin kuydiriladi. Kuydirish jarayonida tigeldagi filtr tutaydi, yonib ketmasligi kerak, aks holda, uchqun tarkibida cho'kmaning oz qismi yo'qotilishi mumkin. Kuydirish –jarayonidan keyin tigel mufel pechda, cho'kma tarkibiga muofiq, muayyan haroratda doimiy massaga kelguncha qizdiriladi.

Masalan, bariy sulfat $BaSO_4$ 700–900°C da qizdiriladi, mazkur haroratda cho'kmaning tarkibi o'zgarmasdan, faqat aralashmalari uchib ketadi. Temir (III) gidroksidi 800–900°C da qizdiriladi, cho'ktirilgan $Fe(OH)_3$ shakl gravimetrik Fe_2O_3 shaklga aylanadi. $CaSO_4$ cho'kmasi taqriban 900°C qizdirilganda tarkibi o'zgarmaydi.

Gravimetrik shakl qator talablarga javob berishi shart, ulardan eng muhimlari quyidagilar:

Gravimetrik shaklga qo'yilgan talablar

1) Gravimetrik shaklning tarkibi uning stexiometrik formulasi (masalan $CaSO_4$, $BaSO_4$, $BiPO_4$, Al_2O_3, Fe_2O_3, CaO va hokazolar)ga aniq mos kelishi shart.

2) Gravimetrik shakl havoda turg'un bo'lishi, parchalanmasligi, oksidlanish-qaytarilish jarayonlari va boshqalarga uchramasligi shart.

3) Gravimetrik tahlilning nisbiy xatosi kam bo'lishi uchun gravimetrik omil – F imkon qadar kichik bo'lishi kerak.

Gravimetrik shaklni tortish. Gravimetrik shaklni doimiy massaga keltirish uchun cho'kma qizdiriladi. Buning uchun tahlil uslubida ko'rsatilgan muddat davomida 1–1,5 soat birinchi bor qizdirilgan tigel cho'kma bilan mufel pechdan eksikatorga olinib, uy haroratigacha yarim soat sovutiladi va analitik tarozida tortiladi. So'ngra qizdirish, sovutish va tortish jarayonlari, so'nggi ikki tortish natijasining farqi analitik tarozining aniqligi ±0,0002 g dan kam bo'lguncha, takrorlanadi. Ba'zi tahlil uslublarida so'nggi ikki tortish farqi 0,0003 dan 0,0005g gacha bo'lishi bilan kifoyalanadi.

2.3.8. Tahlil natijasini hisoblash

Gravimetrik shaklning massasi m(G.Sh) tortilgach, tahlil etiluvchi namunadagi aniqlanuvchi tarkibiy qismning massasi hisoblanadi. Gravimetrik omil F' ma'lum bo'lganda, aniqlanuvchi tarkibiy qismning massasi (2.8) tenglama asosida hisoblanadi:

$$m(X)=Fm(GSH). \qquad (2.8)$$

2.4. GRAVIMETRIK TAHLILNING QO'LLANISHI

Yuqorida bayon etilgan ma'lumotlarga ko'ra gravimetriya usullari turli obyektlar tahlilida qo'llanadi.

Haydash usullari xususan dori preparatlardagi (aksariyat substansiyalardagi) uchuvchan moddalar, damlama va ekstraktlardagi quruq qoldiqni aniqlashda qo'llanadi. Dori preparati quritilganda uning massasining kamayishini aniqlashga asoslangan gravimetrik bilvosita haydash usuli – juda ko'p dori vositalari sifatining nazoratida ishlatiladigan universal farmakopeya usulidir.

Haydash usullari ekstraksiya bilan birgalikda organik dori preparatlarning miqdoriy tahlilida qo'llaniladi.

Cho'ktirish usullari asosida ko'pchilik metall kationlari, anionlar va organik moddalarni aniqlashning gravimetrik usullari ishlab chiqilgan.

Gravimetrik usullar dori preparatlari va dorivor xomashyolar sifatini nazorat etishda, kuydirib qizdirilganda qolgan qoldiqni aniqlash, sulfatli kul va xlorid kislotada erimaydigan kul miqdori kabi ko'rsatkichlarni aniqlashda ishlatiladi.

Termogravimetriya anorganik va koordinatsion birikmalar va ayrim hollardagina organik birikmalar tahlilida qo'llanadi. Termogravimetriya IQ-spektroskopiya usuli bilan birgalikda turli moddalar termik o'zgarishlari tabiati va miqdoriy tavsiflarini tahlil etishda ishlatiladi.

Elektrogravimetriya usuli metallar va qotishmalarni tahlil etishda qo'llanadi.

2.5. IKKINCHI BOB UCHUN MISOL VA MASALALAR

2.5.1 Misollar

1. Metformin gidroxlorid (substansiya) dori preparati tarkibida uchuvchan aralashmalar (X) ni bilvosita haydash usulida aniqlash uchun tortimning minimal massasini hisoblang. Tahlilning nisbiy xatoligini ±0,2%, quritilganda (uchuvchan x moddani haydalgach) massaning kamayishi W(x)=0,5% ekanligi hisobga olinsin.

Yechilishi. (2.1) tenglamaga asosan preparat tortimining massasi:

$$m = m(x) \cdot 100\% / W(x).$$

Yuqorida bayon etilgan matnga ko'ra uchuvchan (x) moddalar massasi $m(x)$=0,1 g deb qabul qilinsin:

$$m = 0,1 \cdot 100\% / 0,5 = 20 \quad g.$$

2.Kalsiyni kalsiy sulfat holida gravimetrik aniqlash uchun nisbiy xatolikning foiz qiymati ±0,2% dan oshmagan holda boshlang'ich tortimdagi kalsiy massasi m(Ca)ni hisoblang. Cho'ktirilgan shakl kristall cho'kma shuning uchun gravimetrik shaklning massasi $m(CaSO_4)\approx 0,3$ g. Gravimetrik omil F'=0,2944 (2.1-jadval).

Yechilishi. Gravimetrik shakl va gravimetrik omil ma'lum bo'lgani uchun (2.8) formulaga muvofiq.

$$m(Ca) = Fm(CaSO_4) = 0,2944 \cdot 0,3 = 0,08832 \approx 0,09 \quad g.$$

Tahlil etiluvchi boshlang'ich tortimda kalsiyning massasi ~0,09 grammdan kam bo'lmasligi shart.

3. Preparat tarkibida 25% aluminiy borligini bilgan holda uni Al_2O_3 holida gravimetrik aniqlashda nisbiy xatolik ±0,2% dan oshmasligi uchun preparatning boshlang'ich minimal tortimini hisoblang. Cho'ktiriladigan shakl hajmi katta amorf cho'kma. Gravimetrik omili F'=0,5293 (2.1- jadval).

Yechilishi. Cho'ktiriladigan shakl katta hajmli amorf cho'kma bo'lgani uchun, yuqorida bayon etilganidek gravimetrik shaklning massasi $m(Al_2O_3)\approx 0,1$ g ga teng. U holda (2.8) tenglamaga muofiq tortimdagi aluminiyning minimal massasi:

$$m_{(Al)} = Fm(Al_2O_3) = 0,5293 \cdot 0,1 = 0,0529 \quad g.$$

Tahlil etiluvchi preparatda aluminiyning massa ulushi (25%) ekanligini hisobga olib, boshlang'ich tortimning minimal massasini hisoblaymiz:

$$m = 0,05299 \cdot 100\% / 25 = 0,21 \quad g.$$

4. Sulfat ionini $BaSO_4$ (gravimetrik shakl) holida aniqlashda nisbiy xato ±0,2% dan oshmaydigan natriy sulfat Na_2SO_4 boshlang'ich tortimining maqbul massasini hisoblang. Cho'ktiriladigan shakl kristalli cho'kma.

Yechilishi. Avval bayon etilganidek kristall cho'kmaning gravimetrik shakli 0,1–0,5 g ni tashkil etadi. Agar gravimetrik shakl massasini $m(BaSO_4)$=0,5 g deb olinsa, unga tegishli boshlang'ich tortimning massasi $m(Na_2SO_4)$:

$$m(Na_2SO_4) = 0,5 \cdot M_{(Na_2SO_4)} / M_{(BaSO_4)} \approx$$
$$\approx 0,5 \cdot 142 / 233,4 = 0,3042 \approx 0,3 \quad g.$$

Agar $m(BaSO_4) \approx 0,1$ g deb olinsa:

$$m(Na_2SO_4) \approx 0,1 \cdot 142 / 233,4 = 0,0608 = 0,06 \quad g.$$

Demak, natriy sulfat tortimining massasi 0,06g dan 0,3g gacha olinishi joiz. Tortimning kattaroq qiymatida nisbiy xatolik kamayishini hisobga olib, tortimning yuqori qiymatini olish mazkur misolda cheklanmagani uchun boshlang'ich tortim 0,3g olingani maqbul.

5. Uch valentli temir tuzi tarkibidagi temirni Fe_2O_3 (gravimetrik shakl) holida gravimetrik aniqlash uchun zichligi S=0,958 g/sm^3 bo'lgan cho'ktiruvchi 9,87% lik ammiakning suvli eritmasidan necha millilitr kerak? Cho'ktiriladigan shakl temir (III) gidroksidi-amorf cho'kma, suvda deyarli erimaydi. Tahlil etiluvchi eritma tarkibida temir (III) ning massasi taqriban $m(Fe) \approx 0,07$ g ga teng.

Cho'ktiruvchi ammiak eritmasi tahlil etiluvchi eritmaga qo'shilganda katta hajmli amorf cho'kma temir (III) gidroksidi cho'ktiruvchi shakl hosil bo'ladi:

$$Fe^{3+} + 3NH_3 \cdot H_2O \rightarrow Fe(OH)_3 + 3NH^+_4$$

Cho'kma ajratilib yuviladi, quritiladi. gravimetrik shakl Fe_2O_3 ga o'tguncha qizdiriladi:

$$2Fe(OH)_3 \rightarrow Fe_2O_3 + 3H_2O$$

so'ngra gravimetrik shakl tortiladi.

Yechilishi: 1) Eritmadagi temir (III) ning taqriban n(Fe) miqdorini hisoblaymiz:

$$n(Fe) = m(Fe) / M(Fe) = 0,07 / 55,85 = 1,253 \cdot 10^{-3} \quad mol.$$

2) Yuqorida keltirilgan cho'ktirishning kimyoviy tenglamasi asosida ammiakning stexiometrik miqdori $n(NH_3)$ ni hisoblaymiz:

$$n(NH_3) = 3n(Fe) = 3 \cdot 1,253 \cdot 10^{-3} = 3,759 \cdot 10^{-3} \text{ mol.}$$

3) Cho'ktiruvchining stexiometrik massasi $m(NH_3)$ ni hisoblaymiz:

$$m(NH_3) = n(NH_3) \cdot M(NH_3) = 3,759 \cdot 10^{-3} \cdot 17 = 0,0639g.$$

4) Cho'ktiruvchi 9,87% li ammiak eritmasining stexiometrik massasini hisoblash uchun quyidagi proporsiyani tuzamiz:

100 g eritmada 9,87 g ammiak bo'lsa

m g eritmada 0,0639 g ammiak bo'ladi.

Bundan $m=100 \cdot 0,06939/9,87=0,65$ g

5) Zichligi $\rho=0,958 g/sm^3$ bo'lgan cho'ktiruvchi eritmasini stexiometrik hajmini hisoblaymiz:

$$V = m / \rho = 0,65 / 0,958 = 0,68 \quad sm^3.$$

6. Cho'ktiruvchi uchuvchan modda va cho'kma quritib, qizdirilganda uchib ketadi. Binobarin, yuqorida bayon etilganidek undan 2–3 marta ortiq olish mumkin. Hisoblangan hajmdan 3 marta ko'p olamiz. Shunday qilib, mazkur misolda cho'ktiruvchining maqbul hajmi $3 \cdot 0,68 \approx 2sm^3$ ga teng bo'ladi.

6. Kumush kationlari Ag^+ eritmadan xlorid ionlari bilan AgCl holida stexiometrik cho'ktirildi:

$$Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl.$$

Kumush xlorid cho'ktirilgandan keyin eritmaning umumiy hajmi 100 ml bo'ladi.

Eritmada qolgan kumush (I) ionlari massasi m(Ag) ni hisoblang. Kumush xloridning eruvchanlik ko'paytmasi $K_s^0(AgCl)=1,78 \cdot 10^{-10}$.

Yechilishi: to'yingan eritmadagi kumush (I) ionlarining massasi kumush xloridning eruvchanligiga muofiq bo'lgani uchun, avval kumush (I) ionlarining to'yingan eritmadagi molar konsentratsiyasini hisoblaymiz:

$$C(Ag^+) = \sqrt{K_s^0(AgCl)} \approx \sqrt{1,78 \cdot 10^{-10}} \approx 1,33 \cdot 10^{-5} mol / dm^3.$$

0,1 dm^3 eritmadagi kumush (I) massasini hisoblaymiz:

$$m(Ag) \approx C(Ag^+) \cdot M(Ag^+) \cdot 0,100 \approx$$

$$\approx 1,33 \cdot 10^{-5} \cdot 107,87 \cdot 0,100 \approx 0,00014g.$$

m(Ag)=0,00014 g analitik tarozi xatoligi ±0,0002g dan kam bo'lgani uchun eritmadagi kumush (I) ionlarni to'liq cho'kkan deb hisoblash mumkin.

7. Sulfat kislotani gravimetrik aniqlash jarayonida hosil bo'lgan bariy sulfat cho'kmasi 100 sm^3 suv bilan yuviladi.

Cho'kmani yuvish natijasida eritmaga o'tgan bariy ionlari massasini hisoblang. Bariy sulfatning eruvchanlik ko'paytmasi $K_s^0(BaSO_4) \approx 1{,}1 \cdot 10^{-10}$.

Yechilishi: Bariy sulfat to'yingan eritmasidagi bariy kationi konsentratsiyasi:

$$C(Ba^{2+}) \approx \sqrt{K_s^0(BaSO_4)} = \sqrt{1{,}1 \cdot 10^{-10}} \approx 1{,}05 \cdot 10^{-5}\, mol/dm^3.$$

100 sm^3 →0,1 dm^3 suvga o'tgan bariy kationlari massasi m(Ba^{2+}):

$$m(Ba^{2+}) \approx C(Ba^{2+}) \cdot M(Ba^{2+}) \cdot 0{,}1 \approx 1{,}05 \cdot 10^{-5} \cdot 137{,}33 \cdot 1 \approx 0{,}00014 g.$$

8. Kadmiy tuzi eritmasining tarkibidagi kadmiy kationlari Cd^{2+} oz eruvchan kadmiy sulfid CdS holida cho'ktirildi. Cho'kmani 300 sm^3 hajmli to'yingan eritmadan ajratib 300 sm^3 suv bilan yuvildi.

Cho'kma ajratilgach, qolgan eritma va cho'kma yuvilganida chayindi eritmalar aralashmasini CdS to'yingan eritmasi deb hisoblab, tahlil davomida yo'qotilgan kadmiy kationining massasi va yo'qotilgan CdS cho'kmasining massasini hisoblang. Kadmiy sulfidning eruvchanlik ko'paytmasi $K_s^0(CdS) = 1{,}6 \cdot 10^{-28}$.

Yechilishi: Kadmiy kationlarining molar konsentratsiyasini c(Cd^{2+}) va kadmiy sulfidning molar konsentratsiyasi c(CdS) kadmiy sulfidning eruvchanlik ko'paytmasidan hisoblaymiz:

$$c(CdS) = c(Cd^{2+}) = \sqrt{K_s^0(CdS)} = \sqrt{1{,}6 \cdot 10^{-28}} \approx 1{,}26 \cdot 10^{-14}\, mol/dm^3.$$

Cho'kma ustidagi va chayindi eritmalar umumiy V hajmidagi kadmiy kationining massasi m(Cd^{2+}) va kadmiy sulfidning massasi m(CdS) ni hisoblaymiz:

$$V = 300 sm^3 + 300 sm^3 = 600 sm^3 = 0{,}6 dm^3.$$

$$m(Cd^{2+}) \approx c(Cd^{2+}) \cdot M(Cd^{2+}) \cdot V \approx 1,26 \cdot 10^{-14} \cdot 112,4 \cdot 0,6 \approx 8,5 \cdot 10^{-13}\, g,$$

$$m(CdS) \approx c(CdS) \cdot M(CdS) \cdot V \approx 1,26 \cdot 10^{-14} \cdot 144,5 \cdot 0,6 \approx 1,1 \cdot 10^{-12}\, g.$$

Shunday qilib, kadmiy sulfidning eruvchanligi natijasida yo'qotiladigan aniqlanuvchi tarkibiy qismning massasi analitik tarozi xatoligidan ancha kichik.

9. Natriy xlorid namunasidagi xlorid ionlarini gravimetrik aniqlashda 0,2547 g kumush xloridi (gravimetrik shakl massasi m(AgCl)=0,2547 g) hosil bo'ldi.

Tahlil etiluvchi namunadagi xlorid ionlari m(Cl) va natriy xlorid m(NaCl) massasini hisoblang. Xlorid ionining kumush xloridi shaklida aniqlashning gravimetrik omili F=0,2774.

Yechilishi: Tahlil etiluvchi namunadagi xlorid ion massasini gravimetrik omil orqali hisoblaymiz:

$$m(Cl) = Fm(AgCl) = 0,2774 \cdot 0,2547 = 0,0707g.$$

Tahlil etiluvchi namunada natriy xlorid massasi:

$$m(NaCl) = m(Cl^-) \cdot M(NaCl)/M(Cl^-) = 0,0707 \cdot 58,443/35,453 = 0,1165g.$$

10. Tahlil etiluvchi fosfat namunasidagi fosfor gravimetrik aniqlanganda 0,4895g gravimetrik shakl magniy pirofosfat $Mg_2P_2O_7$ hosil bo'ldi. Dastlabki tortimning massasi 0,9952 g.

Tahlil etiluvchi namunadagi fosforning P_2O_5 holdagi massasi, ya'ni $m(P_2O_5)$ni, fosforning massasini m(P) va fosforning massa ulushini W(P) hisoblang.

P_2O_5 ni gravimetrik shakl magniy pirofosfat holida aniqlashning gravimetrik omili F_1=0,6378, fosforni magniy pirofosfat holida aniqlash gravimetrik omili F_2=0,2783 (2.1-jadval).

Yechilishi: Gravimetrik omil F_1 orqali tahlil etilayotgan namunadagi P_2O_5 massasini hisoblaymiz.

$$m(P_2O_5) = F_1 m(Mg_2P_2O_7) = 0,6378 \cdot 0,4895 = 0,3122g.$$

Tahlil etiluvchi namunadagi fosfor massasi m(P)ni F_2-gravimetrik omil orqali hisoblaymiz:

$$m(P) = F_2 \cdot m(Mg_2P_2O_7) = 0{,}2783 \cdot 0{,}4895 = 0{,}1362g.$$

Tahlil etiluvchi m=0,9952g namunadagi fosforning massa ulushini hisoblaymiz:

$$W(P)\% = m(P) \cdot 100\% / m = 0{,}1362 \cdot 100 / 0{,}9952 = 13{,}69\%.$$

2.5.2. Masalalar

1. Bariy xlorid digidrati $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ tarkibidagi kristallizatsion suvni bilvosita haydash usulida aniqlash uchun nisbiy xatolik ±0,2%dan oshmagan holda boshlang'ich tortimning minimal massasini hisoblang. *Javobi: 0,6785 g.*

2. Quritilganda (uchuvchi moddalar haydalganda) massasi taqriban 0,5% kamayadigan dori preparati piratsetam (substantsiyasi) tarkibidagi uchuvchan moddalarni ±0,2% va ±8% nisbiy xatolikda aniqlash uchun boshlang'ich tortim massasini hisoblang.

Javobi: 20 g (±0,2% xatolik) va 1 g (±8% xatolik).

3. Tarkibida nikel bo'lgan preparatdagi nikelning gravimetrik shakli $NiC_8H_{14}N_4O_4$ tarkibli nikel bis-dimetilglioksimat holida, nisbiy xatolik ±0,2% dan oshmasdan aniqlash uchun, preparat namunasining boshlang'ich minimal tortimi massasini hisoblang. Cho'kma kristall bo'lgani uchun gravimetrik shakl massasi 0,2–0,3 g, gravimetrik omil F=0,2031 (2.1- jadval).

Javobi: 0,0406–0,0600 g.

4. Tarkibida 10 % nikel bo'lgan nikel saqlovchi preparatdagi nikelni gravimetrik shakl-nikel bis-dimetilglioksimat holida, nisbiy xatolik ±0,2% dan oshmasdan, aniqlash uchun boshlang'ich tortimning minimal massasini, 3-masaladagi shartlardan foydalanib hisoblang.

Javobi: 0,406-0,600 g.

5. Temir saqlovchi preparat tarkibidagi temirni gravimetrik shakl Fe_2O_3 holida, nisbiy xatolik ±0,2% dan oshmasdan, aniqlash uchun temir (III) ning minimal massasini hisoblang. Cho'ktiriladigan shakl katta hajmli amorf cho'kma bo'lgani uchun gravimetrik shaklning massasi 0,1 g. Gravimetrik omil F=0,6994 (2.1- jadval).

Javobi: 0,0699 g.

6. Tarkibida 30% temir bo'lgan preparatdagi temirni Fe_2O_3 (gravimetrik shakl) holida, nisbiy xatolik ±0,2% dan oshmasdan aniqlash uchun tortimning massasini, yuqoridagi masala shartlaridan foydalanib, hisoblang.

Javobi: 0,233 g.

7. Kalsiyning CaO (gravimetrik shakl) holida, nisbiy xatolik ±0,2% dan oshmasdan, gravimetrik aniqlash uchun kalsiy karbonat $CaCO_3$ ning boshlang'ich tortim massasini hisoblang. Cho'ktiriladigan shakl kristall cho'kma, shuning uchun gravimetrik shaklning maqbul massasini m(CaO)=0,5g deb qabul qilish joiz.

Javobi: 0,8924 g.

8. Aluminiyni oksixinolinat holida gravimetrik shakl – aluminiy oksixinolinati $Al(C_9H_6ON)_3$ nisbiy xatolik ±0,2% dan oshmasdan, aniqlash uchun $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ tortimining maqbul massasini hisoblang. Cho'ktiriluvchi shakl tarkibi gravimetrik shakl tarkibiga mos kristall cho'kmadan iborat bo'lgani uchun gravimetrik shakl massasini 0,5 g deb olish mumkin.

Javobi: 0,3626 g.

9. Tahlil etiluvchi eritmada taqriban 0,025g nikel (II) borligi ma'lum bo'lsa, uni bisdimetilglioksimat $NiC_8H_4N_4O_4$ holida aniqlash uchun cho'ktiruvchi dimetilglioksim $C_4H_8N_2O_2$ 1% li eritmasining maqbul hajmini hisoblang. Cho'ktiruvchi eritmaning zichligi 1 g/sm^3 cho'ktiruvchi eritmaning maqbul hajmi stexiometrik nisbatdagi hajmidan bir yarim barobar ortiq olinsin.

Javobi: 14,84 sm^3.

10. Eritmadagi 0,1g kalsiyni kalsiy oksalat $CaC_2O_4 2H_2O$ holida cho'ktirish uchun cho'ktiruvchi ammoniy oksalat $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ 5% eritmasining maqbul hajmini hisoblang. Ammoniy oksalat eritmasi zichligini 1 g/sm^3 deb qabul qiling. Cho'ktiruvchi eritmaning maqbul hajmi stexiometrik nisbatdagi hajmidan ikki barobar ortiq olinsin.

Javobi: 14,2 sm^3.

11. Eritmadagi 0,14g temir (III) ni $Fe(OH)_3$ holida to'la cho'ktirish uchun cho'ktiruvchi ammiakni 5,65 molar eritmasidan stexiometrik va uch barobar ortiq maqbul hajmini hisoblang.

Javobi: 1,33 sm^3, 3,99 sm^3.

12. Eritmadagi taqriban 0,15g kumush (I) ni kumush xlorid AgCl holida cho'ktirish uchun cho'ktiruvchi HCl ni 1,2% li eritmasining stexiometrik va maqbul (ikki karra ortiq) hajmini hisoblang. Erituvchi eritmasining zichligi 1 g/sm^3.

Javobi: 4,23 sm^3; 8,46 sm^3.

13. Bromid ionlari ekvivalent miqdordagi kumush kationlari bilan AgBr holida cho'ktirilgandan so'ng 100 sm^3 eritmada cho'kmay qolgan bromid ionlari massasini hisoblang. Kumush bromidining eruvchanlik ko'paytmasi $5,3 \cdot 10^{-13}$.

Javobi: $6 \cdot 10^{-6}$ g.

14. Magniy kationlari Mg^{2+} eritmadan magniy ammoniy fosfat $NH_4MgPO_4 \cdot H_2O$ holida cho'ktirildi. Cho'kma ammiakning suyultirilgan eritmasining 100 sm^3 hajmi bilan yuvildi. Cho'kma yuvilganda eritmaga o'tib ketgan magniy kationlari massasini hisoblang. Cho'kmaning eruvchanlik ko'paytmasi $K_s^0(NH_4MgPO_4)=2,5 \cdot 10^{-13}$. Ammiak ta'sirida magniy ammoniy fosfat eruvchanligining o'zgarishi hisobga olinmasin.

Javobi: 0,00015 g.

15. Vismut (III) Vismut (III) ortofosfat $BiPO_4$ holida gravimetrik aniqlash jarayonida 250 sm^3 eritmadan cho'ktirilgan. Cho'kma $BiPO_4$ (cho'ktirilgan shakl) eritmadan ajratilib, 100 sm^3 suv bilan yuvilgan. Cho'kmaning to'yingan eritmadagi eruvchanligi va yuvish hisobiga yo'qotilgan vismut (III) massasini aniqlang. Vismut (III) ortofosfatning eruvchanlik ko'paytmasi $K_s^0(BiPO_4)=1,3 \cdot 10^{-23}$. Eritmadagi ionlar ta'sirida vismut (III) ortofosfat eruvchanligining o'zgarishi hisobga olinsin.

Javobi: $2,6 \cdot 10^{-10}$ g.

16. Eritmadagi qo'rg'oshin Pb^{2+} kationlari deyarli erimaydigan qo'rg'oshin (II) sulfid PbS holida cho'ktirildi. Cho'kma eritmadan ajratilgach, 200 sm^3 suv bilan yuvildi. Cho'kmasi ajratilgan to'yingan eritmaning hajmi 300 sm^3. Cho'kmadan qolgan va yuvilganda yo'qotilgan qo'rg'oshin sulfid PbS massasini hisoblang. Qo'rg'oshin sulfidning eruvchanlik ko'paytmasi $K_s^0(PbS)=2,2 \cdot 10^{-27}$. Eritmadagi

ionlarni qo'rg'oshin sulfidning eruvchanligiga ta'siri hisobga olinmasin.

Javobi: $6 \cdot 10^{-12}$.

17. Tarkibida temir aralash oksidi Fe_3O_4 bo'lgan 0,5152 g namunadan 0,1021 g gravimetrik shakl Fe_2O_3 hosil bo'ldi. Namunadagi Fe_3O_4 ning massasi va massa ulushini hisoblang.

Javobi: 0,0987 g: 19,16%.

18. Oltingugurtni bariy sulfat $BaSO_4$ holida gravimetrik aniqlash natijasida 0,4540 g gravimetrik shakl $BaSO_4$ hosil bo'ldi. Boshlang'ich tortimning massasi 0,7245 g. Tahlil etiluvchi namunadagi oltingugurtning massa foizini hisoblang.

Javobi: 8,61%.

19. Sulfat kislota suvli eritmasining 10 sm^3 da sulfat kislotani gravimetrik aniqlash natijasida 0,5913 g gravimetrik shakl $BaSO_4$ hosil bo'lgan. Tahlil etiluvchi dastlabki eritmadagi sulfat kislotaning massasi, massa foizi va molar konsentratsiyasini hisoblang. Eritmaning zichligi 1,0152 g/sm^3.

Javobi: 0,2485 g. 2,45%; 0,2534 mol/dm^3.

O'z holida go'zal, ajoyib va jilvagar ko'ringan ko'p narsalar ulardan yaxshirog'iga nisbatan jilvayu jozibasizdek ko'rinadi.

Dionis Galikarnas, qadimgi yunon tarixchisi (er. avv. 55–8- yillar E. Pompeyga maktublar, 756)

III BOB TAHLILNING KIMYOVIY-TITRIMETRIK USULLARI. KISLOTA-ASOSLI TITRLASH

3.1. TITRIMETRIK (HAJMIY) TAHLIL

Asosiy tushunchalar. Titrimetrik yoki hajmiy tahlil aniqlanuvchi *X* modda bilan reaksiyaga kirishishga sarflangan reagent *T* hajmini (yoki massasini) o'lchashga asoslangan. Boshqacha aytganda, titrimetrik tahlil – bu titrlashga asoslangan tahlildir.

Titrlash – *T* modda eritmasini oz-ozdan *X*-modda eritmasiga asta-sekin, barcha *X* modda reaksiyaga kirishgan nuqtani oshkor etuvchi belgi namoyon bo'lguncha aralashtirib qo'shib borishdir. Titrlash – *X* modda bilan stexiometrik nisbatda ta'sirlashish lahzasigacha qo'shilgan *T* moddaning miqdorini bilgan holda X moddaning miqdorini topishga imkon beradi.

Titrant – tarkibida faol *T* reagent bo'lgan, titrlashda ishlatiladigan eritma. Odatda, titrlash amalida, titrantni kalibrlangan byuretkadan, aniqlanuvchi eritma quyilgan titrlash kolbasiga, oz-ozdan qo'shboriladi. Titrlash kolbasiga, titrlashdan avval aniqlanuvchi eritmaning alikvota ulushi quyiladi.

Alikvota ulushi (alikvota) – tahlil uchun olingan aniqlanuvchi eritmaning aniq qismi. Odatda, alikvota ulush kalibrlangan pipetka vositasida olinib, uning hajmi V_n belgi bilan ko'rsatiladi.

Ekvivalent nuqta (EN) – titrlash jarayonida qo'shilgan *T* titrantning titrlanuvchi *X* moddaga ekvivalent bo'lgan nuqtasi. Stexiometrik nuqta, nazariy so'nggi nuqta EN ning sinonimlaridir.

Titrlashning so'nggi nuqtasi (TSN) – titrlanuvchi eritmaning ba'zi xususiyatlari, masalan, rangi, sezilarli va keskin o'zgaradigan nuqta. TSN ba'zan ma'lum ma'noda ENga mos keladi, ammo ko'p hollarda farq etadi.

EN da yoki uning yaqinida sezilarli o'zgarish namoyon etadigan modda *indikator* deyiladi. Ideal holda, indikatorni juda oz konsentratsiyasi kifoya etib bunda indikatorning o'tish oralig'ida sezilarli miqdorda titrant sarflanmaydi.

Indikator rangining keskin o'zgarishi TSN-ni bildiradi. Indikator rangining ravshanligi, fluoressensiyasi yoki boshqa sezilarli o'zgarishiga sabab bo'luvchi, indikatorning ikki xil shakli nisbatini o'zgartiradigan vodorod, metall yoki boshqa ionlar konsentratsiyalarining oralig'i – *indikatorning o'tish oralig'i* deyiladi. Bu soha, odatda, vodorod ionlari konsentratsiyasining manfiy logarifmi ko'rinishida, masalan $pH=-lg\ c(H_3O^+)$ ifodalanadi. Oksidlanish-qaytarilish indikatorlari uchun o'tish oralig'i tegishli oksidlanish-qaytarilish potensiallari bilan ifodalanadi.

Qo'shilgan titrant hajmi V(T) ni EN dagi hajmi V(EN) ga nisbati – *titrlanish darajasi f* deyiladi

$$f=V(T)/V(EN)$$

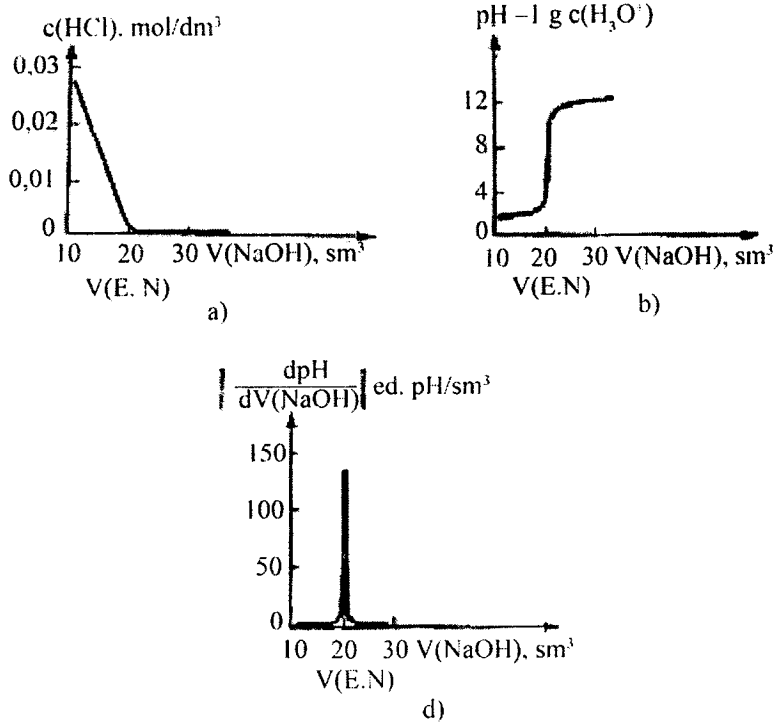
Boshqacha aytganda, titrlanish darajasi – bu tahlil etiluvchi eritmadagi titrlangan modda miqdorini uning dastlabki miqdoriga nisbatidir.

Qo'llangan titrant eritmasi konsentratsiyasining tartibi (10^{-x}) masalan 10^{-1}, 10^{-2}, 10^{-3} va h.k. – titrlash saviyasi deyiladi.

Aniqlanuvchi modda *X* konsentratsiyasi c(X)ni yoki unga bog'liq bo'lgan eritmaning biror xossasini qo'shilgan titrant hajmi V(T)dan bog'lanish grafik tasviri – *titrlash egrisi* deyiladi. c(X)qiymati titrlash davomida bir necha tartibga o'zgaradi, shuning uchun titrlash egrisi lgc(X) – V(T) koordinatlarida chiziladi.

Absissa o'qiga qo'shilgan titrant hajmi V(T) yoki titrlanish darajasi *f* qo'yiladi.

Agar ordinata o'qiga X ning muvozonat konsentratsiyasi C(X)yoki unga bog'liq biror xossa intensivligi qo'yilsa *chiziqli titrlash egrisi* hosil bo'ladi.Ordinata o'qiga lg$c$(X)yoki c(X)ga bog'liq xossaning logarifmi qo'yilsa *logarifmik* (yoki monologarifmik) *titrlash egrisi* hosil bo'ladi.Titrlash jarayonining o'ziga xos jihatlarini yanada yaqqol belgilash maqsadida, absissa o'qiga qo'shilgan titrant hajmi $V(T)$, ordinataga – (X) konsentratsiya yoki unga bog'liq xossa qo'shilgan titrant hajmi bo'yicha birinchi hosila dlg $c(X)/dv(X)$ logarifmni qo'yib *differensial titrlash egrisi* chiziladi.



3.1-rasm. **20 sm³ 0,1 m. HCl eritmasini ekvimolar NaOH eritmasi bilan titrlash egrisining 3 xil ko'rinishi.**

a) chiziqli titrlash egrisi; b) logarifmik (integral) titrlash egrisi; d) differensial titrlash egrisi.

Differinsial titrlash egrisi, odatda, fizik-kimyoviy tahlilda, masalan potensiometrik titrlashda ishlatiladi.

Chiziqli titrlash egrisida (3.1-a rasm) EN titrlanuvchi modda konsentratsiyasi va hajmi o'zgarishi chizig'ining sinish nuqtasiga mos keladi.

Titrant asta-sekin qo'shilaborilgach titrlanuvchi moddaning konsentratsiyasi 3.1-a rasmning chap qismida tasvirlangandek kamayaboradi. EN da titrlanuvchi moddaning barchasi titrant *T* bilan reaksiyaga kirishadi.

Uning konsentratsiyasi amalda nulga teng va qo'shilayotgan titrant hajmi oshgani bilan *c(X)* o'zgarmaydi (3.1-a rasmning o'ng qismi) va absissa o'qiga mos keladi.

Ammo EN yaqinida konsentratsiya keskin (bir necha tartibga) o'zgargani sababli EN va o'tish oralig'ini aniqlash qiyinlashadi. Shuning uchun vizual (rang o'tishi ko'z bilan baholanadigan) indikatorlar qo'llanganda chiziqli titrlash egrilari qo'llanmaydi.

Logarifmik titrlash egrisida (3.1-b rasm) EN dagi konsentratsiyaning o'zgarishi keskin – sakrama holida namoyon bo'ladi. Shuning uchun ham, odatda, EN va o'tish oralig'i (titrlash sakramasini) aniqlashda logarifmik titrlash egrisidan foydalaniladi.

Differensial titrlash egrisida (3.1-d rasm) EN titrlash egrisining maksimumiga to'g'ri kelgani sababli EN ni aniqlash ishonarli bo'ladi.

Ba'zan, ordinata o'qiga konsentratsiya logarifmi emas, balki unga uzviy bog'langan juft moddalar konsentratsiyalari nisbatining logarifmini qo'yib *bilogarifmik titrlash egrisi* chiziladi.

Ikkala koordinatalarga ham reaksiyada ishtirok etayotgan moddalar konsentratsiyalari logarifmlarini qo'yib chizilgan *konsentratsion logarifmik* titrlash egrisidan ham foydalaniladi.

3.2. TITRIMETRIK TAHLILDA QO'LLANADIGAN REAKSIYALARGA QO'YILGAN TALABLAR

Titrimetrik tahlilda qo'llanadigan reaksiyalar quyidagi talablarga javob berishi kerak:

1) Reaksiya qat'iy belgilangan stexiometrik tenglama asosida borishi shart.

Qo'shimcha (yonaki) reaksiyalar bo'lmasligi kerak.

2) Reaksiya miqdoran, ya'ni oxirigacha borishi shart. Tizimdagi muvozanat reaksiya mahsulotlari tomon to'liq siljigan bo'lishi shart. Dastlabki moddalarning reaksiya mahsulotiga aylanish darajasi 99,90–99,99% bo'lmog'i lozim. Muvozanat doimiysi katta bo'lmog'i kerak. Ikkita A va B moddalar ishtirok etayotgan quyidagi reaksiya uchun

$$A+B=C.$$

Muvozanat doimiysi $K^3 \geq 10^8$ bo'lishi shart. Ko'proq reagentlar ishtirokida boradigan reaksiyalar uchun muvozanat doimiysi yanada katta bo'lishi kerak.

Masalan, suvli eritmadagi xlorid ionlari kumush(I) yoki qo'rg'oshin (II) tuzlari eritmalarining ta'sirida cho'ktiriladi:

$Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl$ $\quad K_s^0(AgCl) \approx 1{,}8 \cdot 10^{-10}$; $\quad K = 5{,}6 \cdot 10^8$.

$Pb^{2+} + Cl^- \rightarrow PbCl_2$ $\quad K_s^0(PbCl_2) \approx 1{,}6 \cdot 10^{-5}$; $\quad K = 6{,}3 \cdot 10^4$.

Bu reaksiyalarning muvozanat doimiylari mos ravishda $5{,}6 \cdot 10^8$ va $6{,}3 \cdot 10^4$ qiymatlarga ega. Binobarin birinchi reaksiyaning muvozanat doimiysi $K \approx 5{,}6 \cdot 10^8 > 10^8$ katta bo'lgani uchun titrlashda qo'llanadi. Ikkinchi reaksiyani xlorid ionlarini titrlashda qo'llab bo'lmaydi, chunki (muvozanat doimiysi katta emas) reaksiya oxirigacha bormaydi, muvozanat o'rnatilganda (EN da) eritmada xlorid ionlarning sezilarli miqdori qolib ketadi.

3) Reaksiya juda tez bormog'i shart, chunki istalgan lahzada muvozanat tez o'rnatilishi kerak. Ba'zan muvozanat qaror topishini tezlatish uchun eritma isitiladi yoki katalizator qo'shiladi.

4) Reaksiyaning EN si yaqinida TSN aniq belgilash imkoni bo'lsi

3.3. TITRIMETRIK TAHLILDA QO'LLANADIGAN REAKTIVLAR

Titrimetrik tahlilda qo'llanadigan aniq konsentratsiyali eritmalar tayyorlash uchun *standart (boshlang'ich) moddalar* ishlatiladi.

Titrant konsentratsiyasini aniqlash, ya'ni standartlash uchun ishlatilgan kimyoviy toza modda birlamchi standart modda deyiladi. Standartlashda titrant bilan standart qat'iy stexiometrik nisbatda reaksiyaga kirishadi. Birlamchi standart moddadan standart eritma tayyorlanadi.

Standartlashda ishlatiladigan, ammo uning faol tarkibiy qismi birlamchi standart modda bilan aniqlanadigan modda–*ikkilamchi standart* deyiladi.

Birlamchi standart moddalar qator talablarga javob berishi shart, ulardan eng muhimlari: g'oyatda toza bo'lmog'i (tarkibining stexiometrikligi); havoda turg'un bo'lib, nam yutmasligi (modda gigroskopik bo'lmasin), ekvivalent molar massasi imkon qadar yuqori, (tortishdagi nisbiy xatolik kamayadi), arzon va zaharsiz bo'lsin.

Titrimetrik tahlilda birlamchi standart sifatida bura - natriy tetraboratning o'n mol suvli kristallogidrati $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$; suvsiz natriy karbonat Na_2CO_3, kaliy bikarbonat $KHCO_3$; talliy (I) karbonati Tl_2CO_3, shovul kislota digidrati $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, trimetoksimetilamin $(HOCH_2)_3CNH_2$, kaliy dixromat $K_2Cr_2O_7$, kaliy bromat $KBrO_3$, kaliy yodat KIO_3, natriy xlorid, etilendiamintetrasirka kislotaning ikki natriyli tuzi (EDTA, Trilon B) va boshqalar ishlatiladi.

Standart eritma – faol moddaning konsentratsiyasi aniq bo'lgan eritma.

Birlamchi standart eritma – birlamchi standart moddadan tayyorlangan standart eritma, uning konsentratsiyasi muayyan hajmli eritmada erigan moddaning massasiga ko'ra hisoblanadi.

Ikkilamchi standart eritma – konsentratsiyasi-standartlash asosida yoki eritmadagi ikkilamchi standart moddaning aniq massasi bo'yicha aniqlangan eritma.

Standartlash – eritmadagi faol reagent konsentratsiyasini (aksariyat holda uni standart eritma bilan titrlab) aniqlash jarayoni.

Ba'zan standart eritma kovsharlangan shisha ampula ichida aniq miqdor standart modda yoki eritma tutgan *fiksanallar* vositasida tayyorlanadi. Fiksanaldan standart eritma tayyorlash uchun, ampulaning ichidagi eritma (yoki modda) o'lchov kolbaga miqdoran o'tkaziladi, belgisigacha distillangan suv bilan suyultirilgach, yaxshilab aralashtiriladi. Ampuladagi moddani o'lchov kolbaga miqdoran o'tkazishning oddiy usullari ishlab chiqilgan, ular, odatda, fiksanal komplekti (jamlanmasi) da ko'rsatiladi.

3.4. TITRIMETRIK TAHLILDA BAJARILADIGAN NAMUNAVIY HISOBLASHLAR

3.4.1. Titrimetrik tahlilda konsentratsiyani ifodalash turlari

Titrimetrik tahlilda konsentratsiyani ifodalashni quyidagi asosiy turlari qo'llanadi:

Molar konsentratsiya c(A) – bir litr (dm^3) eritmadagi eritilgan *A* moddaning mol miqdori:

$$c(A)=n(A)/V(A)=m(A)/M(A)V(A). \qquad (3.1)$$

Bunda *n(A)* – eritilgan *A* moddaning molda ifodalangan miqdori; V(A) – eritmaning hajmi (dm^3); m(*A*) – eritilgan *A* moddaning massasi, g; M(*A*) – eritilgan moddaning molar massasi, g/mol. Molar konsentratsiya mol/dm^3 birlikda ifodalanadi.

Ekvivalent molar(ekvimolar) konsentratsiya c($^1/_Z$A) yoki eskicha nomi *normallik* – bir kub detsimetr eritmadagi erigan *A* moddaning ekvivalentiga mos mol miqdori:

$$c(^1/_Z A) = n\,(^1/_Z A)/\,V(A) \approx m(A)/\,M(^1/_Z A)\,V(A). \qquad (3.2)$$

Bunda $^1/_Z$ – har bir modda uchun reaksiya stexiometriyasiga muofiq

hisoblanadigan *ekvivalent omili*; $n(^1/_zA)$–eritmadagi A moddaning ekvivalentiga teng mol miqdori: $M(^1/_zA)$ g/mol birlikda ifodalangan moddaning ekvivalent molar massasi.

Ekvivalent molar konsentratsiya mol/dm^3 birlikda ifodalanadi.

Titr T(A) – bir sm^3 eritmadagi erigan A moddaning massasi eritilgan A moddaning titri deyladi:

$$T(A) \approx m(A)/ V(A) = c(^1/_zA)\ M\ (^1/_zA)\ /1000. \qquad (3.3)$$

Bunda $V(A)$ eritmaning hajmi (sm^3) birligida.

Titrning birligi g/sm^3; ba'zan mkg/ sm^3. Ba'zi hollarda titr t(A) kabi belgilanadi.

Eritmaning aniqlanuvchi X modda bo'yicha titri yoki titrimetrik hisob omili t(T/x) – titrantning bir kub santimetr hajmi bilan reaksiyaga kirishaoladigan titrlanuvchi X moddaning massasi:

$$t(T/x) = T(T)\ M(^1/_zX)/\ M(^1/_zT) = c(^1/_zT)\ M(^1/_zX)/1000. \qquad (3.4)$$

O'lchami eritmaning titri kabi g/ sm^3.

(3.4) formulani keltirib chiqaramiz.Titrlash reaksiyasi quyidagicha bo'lsin:

X + T = reaksiya mahsulotlari

Ekvivalentlar qonuniga muvofiq X va T moddalar ekvivalent nisbatlarda reaksiyaga kirishadi, ya'ni ularning ekvivalent miqdorlari o'zaro teng $n(^1/_zX) = n(^1/_zT)$.

Ekvivalent miqdorlarni quyidagicha ifodalab,

$$n(^1/_zx) = t(T/X)\ /\ M(^1/_zX);\ n(^1/_zT) = T(T)/M(^1/_zT)$$

quyidagini yozish mumkin:

$$t(T/X)\ /\ M(^1/_zX) = T(T)/\ M(^1/_zT). \qquad (3.5)$$

Bundan:

$$t(T/X) = T(T)\ M(^1/_zX)/M(^1/_zT).$$

Bu (3.4) tenglamaning birinchi qismini aynan o'zi (3.3) tenglamaga muvofiq

$$T(T) = c(^1/_zT)\, M(^1/_zT)/1000.$$

Bu qiymatni (3.5) tenglamaga qo'yib, quyidagini hosil qilamiz:

$$t(T/X) = c(^1/_zT)\, M(^1/_zX)/1000$$

bu (3.4) tenglamaning ikkinchi qismiga aynan o'xshaydi.

Aniqlanuvchi modda bo'yicha titr (ba'zan uni muofiqlik titri deb ataladi) – dori preparatlari va boshqa moddalarning titrimetrik tahlilida aniqlanuvchi tarkibiy qismning massasini hisoblashda ishlatiladi.

Masalan, X tarkibiy qismi bo'lgan tahlil etiluvchi eritmani titrlash uchun $c(^1/_zT)$ konsentratsiyali titrant eritmasidan $V(T)$ hajm sarflangan bo'lsin. Tarkibiy qism X ning tekshiriluvchi eritmadagi massasi $m(X)$ quyidagiga teng:

$$m(X) = t(T/X)V(T) = c(^1/_zT)\, M(^1/_zX)\, V(T)/1000.$$

Tuzatma koeffitsiyent F (yoki K) – eritmaning (amaldagi) haqiqiy konsentratsiyasi $c(^1/_zA)_{amal.}$ uning nazariy (berilgan) konsentratsiyasiga $c(^1/_zA)_{naz.}$ nisbati *tuzatma koeffitsiyent* F deyiladi:

$$F = c(^1/_zA)_{amaliy} / c(^1/_zA)_{nazariy}. \qquad (3.6)$$

Masalan, berilgan – nazariy 0,1000 mol/dm^3 konsentratsiyali eritma tayyorlash kerak bo'lsin. Tayyorlangan eritmaning amaldagi konsentratsiyasi 0,1056 mol/dm^3 nazariy konsentratsiyaga yaqin bo'lsa-da undan bir oz farq qiladi:

$$F = 0{,}1056 / 0{,}1000 = 1{,}056.$$

Amaliy formulada nazariy konsentratsiyani (0,1) mazkur eritmaning tuzatma koeffitsiyentiga ko'paytmasi qo'llansa hisob soddalashadi.

Davlat farmakopeyasi talabiga muofiq tayyorlangan standart eritmaning tuzatma koeffitsiyenti 0,98–1,02 bo'lgan oralig'dan chiqmasligi lozim.

3.4.2. Titrant eritmasini tayyorlash uchun standart modda tortimi massasini hisoblash va titrant eritmasini standartlab, uning konsentratsiyasini aniqlash

Berilgan (nazariy) $c(^1/_zA)$ ekvivalent molar konsentratsiyali eritma tayyorlash uchun A moddaning kerakli massasi $m(A)$ (3.7) tenglama asosida hisoblanadi:

$$m(A) = c(^1/_zA)\, M(^1/_zA)\, V(A). \qquad (3.7)$$

Bunda $M(^1/_zA)$ – A moddaning ekvivalent molar massasi; $V(A)$ – A modda eritmasining hajmi, dm^3.

Molar konsentratsiya $c(A)$ berilgan bo'lsa, uni tayyorlash uchun kerakli tortimning massasi (3.8) formuladan hisoblanadi:

$$m(A) = c(A)\, M(A)\, V(A), \qquad (3.8)$$

bunda $M(A)$ – A moddaning molar massasi; $V(A)$ – A modda eritmasining hajmi, dm^3.

Tortimning massasi analitik tarozida ±0,0002 g aniqlikda tortiladi. (A) moddaning standart eritmasi bilan standartlangan titrant T konsentratsiyasi quyidagicha hisoblanadi.

Standartlash quyidagi reaksiya asosida borsin

$$T + A = B.$$

Ekvivalentlar qonuniga muvofiq T, A va B moddalarning ekvivalent miqdorlari

$$n(^1/_zT) = n(^1/_zA) = n(^1/_zB).$$

Moddaning ekvivalent miqdori shu moddaning ekvivalent molar konsentratsiyasini eritmasining hajmiga ko'paytmasiga teng:

$n(^1/_zT) = c(^1/_zT)V(T)$; $n(^1/_zA) = c(^1/_zA)\ V(A)$; $n(^1/_zB) = c(^1/_zB)V(B)$.

Bundan

$$c(^1/_zT) = c(^1/_zA)\ V(A)/\ V(T) = c(^1/_zB)\ V(B)/\ V(T). \qquad (3.9)$$

3.4.3. Alohida tortim va pipetkada o'lchab olish usullari

Titrlash uchun tahlil etiluvchi moddaning muayyan massasi yoki tahlil etiluvchi eritmaning aniq hajmi o'lchab olinishi mumkin. Bu ikki usulni farqlash uchun tegishli: *alohida tortim usuli va pipetkada o'lchab olish* usullari atamalari kiritilgan.

Alohida tortim usulida, (*A*) moddaning aniq tortimi analitik tarozida tortib olinadi va titrlash kolbasida, to'liq eriguncha erituvchi qo'shib, eritiladi, hosil bo'lgan eritma titrlanadi. Bu usulda titrlanayotgan eritmaning hajmi o'lchanmaydi.

Aytaylik *A* modda eritmasini titrlash uchun ekvivalent molar konsentratsiyasi $c(^1/_zT)$ bo'lgan titrantning $V(T)$ hajmi sarflangan bo'lsin. *A* va *T* moddalar ekvivalent nisbatda reaksiyaga kirishgani sababli $n(^1/_zA) = n(^1/_zT)$. Mazkur ekvivalent miqdorlarni quyidagicha ifodalash mumkin:

$$n(^1/_zA) = m(A)/M(^1/_zA),\ n(^1/_zT) = c(^1/_zT)\ V(T),$$

bunda $M(^1/_zA)$ – *A* moddaning ekvivalent molar massasi; $V(T)$ titrant hajmi, dm^3.

Bu tengliklarning chap qismlari teng bo'lgach, o'ng qismlari ham teng:

$$c(^1/_zT)\ V(T) = m(A)/M(^1/_zA).$$

Bundan

$$c(^1/_zT) = m(A)/M(^1/_zA)\ V(T).$$

Mazkur uslubga muofiq (odatda, ikkitadan beshtagacha) har gal yangi tortim olib titrash takrorlanadi.

Pipetkada o'lchab olish usulida molar ekvivalent konsentratsiyasi $c(^1/_zX)$ noma'lum bo'lgan aniqlanuvchi X moddaning eritmasidan, kalibrlangan pipetka vositasida aniq o'lchangan, V(X) alikvota hajm o'lchab olinadi va (alikvota hajm) molar ekvivalent konsentratsiyasi $c(^1/_zT)$ ma'lum titrantning standart eritmasi bilan titrlanadi.

Titrlash uchun *V(T)* hajm titrant sarflangan bo'lsin. Yuqorida (3.4.2.) bayon etilgan (3.9) formulasini chiqarilgani kabi quyidagini hosil qilamiz:

$$c(^1/_zX) = c(^1/_zT)\ V(T)/\ V(X).$$

Tahlil etiluvchi eritma konsentratsiyasi aniqlangach (3.7) formula bo'yicha (tahlil etiluvchi) eritmaning ja'mi hajmidagi X moddaning massasi m(*X*)ni hisoblash mumkin:

$$m(X) = C(^1/_zX)\ M(^1/_zX)\ V_k,$$

bunda V_k – o'lchov kolbadagi tahlil etiluvchi eritmaning ja'mi hajmi, ya'ni o'lchov kolbaning hajmi, dm^3.

Tarkibida – *X* modda tutgan dastlabki tortimning massasi *m* ma'lum bo'lsa, o'lchov kolbasida eritilgan dastlabki tortimdagi *X* moddani massa ulushini *W(X)* hisoblash mumkin:

$$W(X)\% = m(X)*100\%/\ m.$$

3.5. TITRIMETRIK TAHLIL USULLARINING TASNIFI

Titrimetrik tahlil usullarining keng tarqalgan tasnifi qo'llangan reaksiya turlariga asoslangan.

1) *Kislota-asosli titrlash (neytrallanish usuli)* – eritmada reaksiyaga kirishuvchi moddalarni biridan ikkinchisiga proton o'tishiga asoslangan. Bu usulning atsidimetriya va alkalimetriya turlari mavjud.

Atsidimetriya (atsidimetrik titrlash) – modda miqdorini kislotaning standart eritmasi bilan titrlab aniqlash.

Alkalimetriya (alkalimetrik titrlash) – modda miqdorini kuchli asos (ishqor)ning standart eritmasi bilan titrlab aniqlash.

2) *Oksidlanish-qaytarilish usulida titrlash (redoksimetriya)*-donor (qaytaruvchi) molekulasidan akseptor (oksidlovchi) molekulasiga bir yoki bir necha elektron o'tishi sodir bo'ladigan oksidlanish – qaytarilish (O.Q.) reaksiyalariga asoslangan titrlash.

3) *Titrlashni cho'ktirish usuli* – titrlanuvchi modda titrant ta'sirida cho'kma hosil qilishiga asoslangan.

4) *Kompleksimetrik titrlash* – titrlanuvchi modda titrant bilan juda kam dissotsilanuvchi, eruvchan kompleks hosil qilishiga asoslangan.

Kompleksimetrik titrlashning bir turi bo'lgan *kompleksonometrik titrlashda (kompleksonometriyada)* – titrlanuvchi modda titrant-kompleksonometrik eritmasi bilan – metall kompleksonatlarini hosil qiladi.

Quyida bu tasnifga oid titrlash turlari batafsil bayon etilgan.

3.6. TITRIMETRIK TAHLILDA QO'LLANADIGAN TITRLASH TURLARI

Titrimetrik tahlilda *bevosita, titrlash, qoldiqni titrlash hamda bilvosita yoki mahsulotni titrlash usullari* qo'llanadi.

Bevosita titrlashda – aniqlanuvchi modda titrantning standart eritmasi bilan to'g'ridan to'g'ri titrlanadi. Natijalar yuqorida (3.4.3.) pipetkada o'lchab olish usuli bayonida ko'rsatilganidek hisoblanadi:

$$n(^1/_zX) = n(^1/_zT)$$

$$c(^1/_zX)\ V(X) = c(^1/_zT)\ V(T)$$

$$c(^1/_zX) = c(^1/_zT)\ V(T)/V(X)\ T(X) = c(^1/_zX)\ M\ (^1/_zX)/1000$$

$$m\ (X) = c(^1/_zX)\ M\ (^1/_zX)\ Vk = T(X) \cdot V'_k$$

bunda barcha hadlar ilgari belgilangan ma'nolarga ega, o'lchov kolbasining hajmi V_k – kub detsimetr (litrda), V'_k – esa o'lchov kolbasining kub santimetr (millilitr) birlikdagi hajmi, $V'_k = 1000\ V_k$.

Qoldiqni titrlash – tahlil etiluvchi eritmaga standart eritma sifatida qo'shilgan moddaning X modda bilan reaksiyasidan, ortgan qoldig'ini titrlash.

Tahlil etiluvchi eritmaning alikvota hajmi $V(X)$ ga konsentratsiyasi $c(^1/_zT_1)$ bo'lgan T_1 moddaning eritmasidan ortiqcha, ammo aniq,

hajmda qo'shiladi. Aniqlanuvchi X modda T_1 modda bilan batamom reaksiyaga kirishadi. So'ngra reaksiyadan ortib qolgan T_1 moddaning qoldig'ini T_2 titrantning standart eritmasi bilan titrlanadi. Qoldiqni titrlash usulini quyidagi sxemada ifodalash mumkin:

$$X + T_1 = \text{reaksiya mahsulotlari}$$

Ortiq

$$T_1 + T_2 = \text{reaksiya mahsulotlari}$$

Qoldiq

Aniqlanuvchi X modda konsentratsiyasi $C(^1/_zX)$ni hisoblash.

T_1 modda X va T_2 moddalari bilan reaksiyaga kirishmoqda shuning uchun

$$n(^1/_zT_1) = n(^1/_zX) + n(^1/_zT_2)$$
$$c(^1/_zT_1)\,V(T_1) = c(^1/_zX)\,V(X) + c(^1/_zT_2)\,V(T_2)$$
$$c(^1/_zX) = [c(^1/_zT_1)\,V(T_1) - c(^1/_zT_2)\,V(T_2)]/\,V(X).$$

Bunda barcha hadlar avval belgilangan ma'nolarga ega.

Misol. *Kalsiy karbonat tarkibidagi kalsiyni qoldiqni titrlash usulida aniqlash.* Kalsiy karbonatning tahlil etiluvchi namuna tarkibida kalsiyni aniqlash kerak bo'lsin. Buning uchun namuna, konsentratsiyasi aniq bo'lgan, xlorid kislota $HCl(T_1)$ eritmasida eritiladi

$$\underset{X}{CaCO_3} + 2HCl \rightarrow \underset{T_1}{CaCl_2} + CO_2 + H_2O$$

Reaksiyadan ortib qolgan HCl (T_1 – qoldig'i) konsentratsiyasi aniq bo'lgan NaOH standart eritmasi (T_2 modda) bilan titrlanadi:

$$\underset{T_1\text{ qoldig'i}}{HCl} + \underset{T_2}{NaOH} = NaCl + H_2O$$

Ekvivalentlar qonuniga muofiq quyidagilarni yozish mumkin:

$$n\,(HCl) = n\,(^1/_2Ca^{2+}) + n\,(NaOH)$$
$$n\,(^1/_2Ca^{2+}) = n\,(HCl) - n\,(NaOH)$$
$$n\,(^1/_2Ca^{2+}) = c\,(HCl)\,V(HCl) - c(NaOH)\,V(NaOH).$$

Kalsiy kationlarining ekvivalent miqdorini $n(^1/_2Ca^{2+})$ bilgach tahlil etiluvchi namunadagi kalsiy massasini $m(Ca^{2+})$ hisoblash mumkin:

$$m\,(Ca^{2+}) = n\,(^1/_2Ca^{2+})M\,(^1/_2Ca^{2+}).$$

Bilvosita titrlash (mahsulotni titrlash) – bu usulda aniqlanuvchi modda titrant bilan to'g'ridan to'g'ri reaksiyaga kirishmaydi, balki aniqlanuvchi modda *X* ta'sirida hosil bo'lgan mahsulot *T* titrant bilan stexiometrik titrlanadi.

Tarkibida tahlil etiluvchi tarkibiy qism *X* bo'lgan eritmaga *A* reagentdan, reaksiya to'liq borishi uchun, stexiometrik nisbatga qaraganda ortiqcha qo'shiladi. Natijda *X* tarkibiy qism miqdoriga ekvivalent miqdorda *B* o'rinbosar (mahsulot) hosil bo'ladi:

$$\underset{}{X} + \underset{\text{ortiqcha}}{A} \rightarrow \underset{\text{o'rinbosar (mahsulot)}}{B}$$

X moddaga ekvivalent miqdorda hosil bo'lgan mahsulot B titrant *T* ning standart eritmasi bilan titrlanadi:

$$B + T = D.$$

Titrlash natijalariga ko'ra ekvivalentlar qonuniga muofiq *X* moddaning molar ekvivalent konsentratsiyasi $c(^1/_ZX)$, titri *T(X)* va tahlil etiluvchi eritmadagi *X* moddaning massasi *m* hisoblanadi:

$$n\,(^1/_ZX) = n\,(^1/_ZB) = n\,(^1/_ZT)$$
$$c(^1/_ZX)\,V(X) = c(^1/_ZT)\,V(T)$$
$$c\,(^1/_ZX) = c\,(^1/_ZT)V(T) / V(X),\quad T(X) = c(^1/_ZX)\,M\,(^1/_ZX)/1000$$
$$m(X) = c(^1/_ZX)\,M\,(^1/_ZX)Vk = T(X)\,V^1{}_k$$

Bunda barcha hadlarning ma'nolari avval bayon etilganidek.

Shunday qilib, bilvosita titrlash usuli natijalari bevosita titrlash usulidagi kabi hisoblanadi.

Misol. *Nitratlarni bilvosita usulda titrlab aniqlash.* Aniqlanuvchi nitrat masalan natriy nitrat tortimini suvda eritib, V_k hajmli eritma hosil qilinadi. Tayyorlangan eritmaning alikvota qismiga stexiometrik nisbatdan ko'proq metallik rux kukuni va ishqor qo'shiladi:

$$\underset{X}{NaNO_3}+4Zn+7NaOH+6H_2O=\underset{B}{NH_3}\uparrow+4Na_2[Zn(OH)_4].$$

Hosil bo'lgan ammiak haydalib, V(HCl) hajmli HCl standart eritmaga yutdiriladi, bunda ammiak molekulasi ammoniy ioniga aylanadi:

$$\underset{B}{NH_3}+\underset{T}{HCl}=\underset{D}{NH_4Cl}$$

Mazkur reaksiyadan ortib qolgan HCl ishqorni standart eritmasi bilan titrlanadi:

$$HCl+NaOH=NaCl+H_2O$$

Hisoblari:

$$n(NaNO_3)= n(NH_3)$$
$$n(HCl)= n(NH_3)+n(NaOH)$$
$$n(HCl)= n(NaNO_3)+ n(NaOH)$$
$$n(NaNO_3) = n(HCl)- n(NaOH)$$
$$c(NaNO_3)V(NaNO_3)= c(HCl)V(HCl)- c(NaOH)V(NaOH)$$
$$c(NaNO_3)= [\, c(HCl)V(HCl)- c(NaOH)V(NaOH)\,]/\, V(NaNO_3)$$

Bu yerdagi barcha hadlar yuqorida bayon etilgan ma'nolarga ega. So'nggi tenglamaning o'ng tomonidagi barcha hadlar ma'lum bo'lgani uchun natriy nitrat konsentratsiyasini hisoblash mumkin.

Tahlil etiluvchi eritmaning dastlabki hajmini bilgan holda undagi natriy nitrat massasi quyidagicha hisoblanadi:

$$m(NaNO_3) = c(NaNO_3)\, M(NaNO_3)\, V_k.$$

3.7. TITRLASHNING SO'NGGI NUQTASINI ANIQLASH USULLARI

TSN sini qayd etishning ikki turi – kuzatish va uskunaviy usullari mavjud. Kuzatish usulida neytrallanish, oksidlanish-qaytarilish, cho'ktirish yoki kompleks hosil bo'lish reaksiyalari maxsus indikatorlar ishtirokida olib boriladi va rang (yoki boshqa xossa) o'zgarishi ko'z bilan kuzatiladi. TSN indikator ishtirokida (yoki indikatorsiz), kuzatilayotgan xossaning keskin o'zgarishi: rang hosil bo'lishi, o'zgarishi, rangsizlanishi, cho'kmaning hosil bo'lishi yoki erib ketish nuqtasi (lahzasiga) qarab aniqlanadi.

Indikatorli kuzatuv usullarida titrlanuvchi eritmaga indikator qo'shiladi. Titrlanuvchi eritma va titrantning o'ziga xos xususiyatiga ko'ra turli: kislota-asosli, oksidlanish-qaytarilish, cho'kma hosil qiluvchi, metalloxrom, adsorbsion, metallo-fluoressent, fluoressent, xemiluminessent, ekstraksion indikatorlar qo'llanadi. Bu indikatorlarning eng muhimlari keyinroq, titrlash turlari va uslublari bayon etilganda ko'rib chiqiladi.

Indikatorsiz kuzatuv usulida TSN titrant yoki titrlanuvchi moddaning rangi bo'yicha, ya'ni titrlanuvchi eritmada rang paydo bo'lishi yoki rangsizlanishi asosida aniqlanadi.

TSNni aniqlashning uskunaviy usullarida – TSN eritmaning fizik-kimyoviy xossalari: fluoressensiya, optik zichlik, potensial, solishtirma elektr o'tkazuvchanlik, tok kuchi, radioaktivlik va boshqalarning o'zgarishi asosida aniqlanadi. Fizik-kimyoviy xossalarning o'zgarishi turli asboblarda qayd etiladi.

3.8. KISLOTA-ASOSLI TITRLASH (NEYTRALLASH USULI)

3.8.1. Usulning mohiyati

Titrlashning kislota-asos usuli kislota, asos va tuzlarni aniqlash usuli bo'lib, protolitlar – kislota HA va asoslar B orasidagi reksiyaga asoslangan:

$$HA + B = A^- + HB^+$$

Suvli eritmalarda bu – neytrallanish reaksiyasi:

$$H_3O^+ + OH^- = 2H_2O$$

Shuning uchun ham kislota-asosli titrlash neytrallanish usuli deb ataladi.

Kuchli kislota va asoslar HCl, H_2SO_4, NaOH, KOH bu usulning titrantlaridir. Bu moddalar standart moddaga qo'yilgan talablarga javob bermaydi, shuning uchun ulardan tayyorlangan eritma konsentratsiyasi eritmani standartlab topiladi. Birlamchi standart modda sifatida aksariyat hollarda bura $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, suvsiz natriy karbonat, shovul kislotaning digidrati $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ va boshqalar ishlatiladi.

Kislota –asosli titrlashning xillari.

Yuqorida titrimetrik usullarning tasnifi tavsiflanganda kislota-asosli titrlash ikki xilga bo'lingan edi.

Atsidimetrik titrlash (atsidimetriya) – kuchli va kuchsiz asoslar, kuchsiz kislotaning tuzlari, asosli tuzlar va boshqa asosli xossaga ega bo'lgan birikmalarni kuchli kislotaning standart eritmasi bilan titrlash usulidir.

Kuchli asoslar titrlanganda quyidagi reaksiya boradi:

$$OH^- + H_3O^+ = 2H_2O$$

EN da neytral muhit bo'ladi

Kuchsiz asos, masalan, ammiak titrlanganda

$$NH_3 + H_3O^+ = NH_4^+ + H_2O$$

kuchsiz asosning kationi hosil bo'ladi, uning gidrolizlanishi natijasida ekvivalent nuqtada

$$NH_4^+ + H_2O = NH_3 + H_3O^+$$

va muhit kuchsiz kislotali pH<7 bo'ladi.

Kuchsiz bir negizli kislotalarning tuzlari, masalan atsetatlar, titrlaganda

$$CH_3COO^- + H_3O^+ = CH_3COOH + H_2O$$

EN da kuchsiz kislota hosil bo'ladi, uning dissotsilanishi natijasida muhit kuchsiz kislotali pH<7 bo'ladi.

Kuchsiz ikki negizli kislotaning tuzi, masalan karbonatlar, titrlanganda, kislota anioniga bitta proton birikib kuchsiz kislota nordon tuzining anioni hosil bo'ladi:

$$CO_3^{2-} + H_3O^+ = HCO_3^- + H_2O$$

Bu anion gidrolizlanib:

$$HCO_3^- + H_2O = H_2CO_3 + OH^-$$

natijada kuchsiz ishqoriy muhitni pH>7 hosil qiladi.

Kuchsiz ikki negizli kislota nordon tuzi anionini titrlash davom ettirilsa, ikkinchi EN da, ikki negizli kislota hosil bo'ladi va uni

$$HCO_3^- + H_3O^+ = H_2CO_3 + H_2O$$

qisman dissotsilanishi hisobiga ikkinchi EN da muhit, kuchsiz kislotali pH<7 bo'ladi.

Shunday qilib, atsidimetrik titrlashda titrlanuvchi moddaning tabiatiga muofiq ravishda muhit neytral, kuchsiz ishqoriy yoki kuchsiz kislotali bo'lishi mumkin.

Alkalimetrik titrlash (alkalimetriya)-kuchli va kuchsiz kislota, nordon tuzlar, kuchsiz asoslarning tuzlarini kuchli asosning standart eritmasi bilan titrlashdir.

Kuchli kislotalar titrlanganda EN da muhit neytral bo'ladi.

Kuchsiz bir negizli kislotalar titrlanganda EN da, hosil bo'lgan kuchsiz kislota anioni gidrolizlanishi natijasida, muhit kuchsiz ishqoriy bo'ladi:

$$CH_3COOH+OH^-= CH_3COO^-+H_2O \text{ (titrlanish)}$$

$$CH_3COO^-+ H_2O =CH_3COOH+OH^- \text{ (gidrolizlanish)}$$

Ko'p negizli kislotalar titrlanganda turli EN larda muhit turlicha bo'ladi. Masalan, bosqichli dissotsiatsiya doimiylari.

$K_1=1,4 \cdot 10^{-2}$ (o'rtacha kuchli kislota) va $K_2=6,2 \cdot 10^{-8}$ (kuchsiz kislota) bo'lgan ikki negizli sulfit kislota H_2SO_3 ishqor bilan titrlanganda birinchi EN da HSO_3^- amfolit anioni hosil bo'ladi:

$$H_2SO_3+OH^-= HSO_3^-+H_2O$$

HSO_3^- amfolit anioni ham kislota:

$$HSO_3^-+H_2O= H_3O^++SO_3^{-2}$$

ham asos:

$$HSO_3^-+ H_3O^+= H_2O+ H_2SO_3$$

xossalarini namoyon etadi.

H_2SO_3-o'rta kuchli kislota bo'lgani sababli asosli xossasi kuchsiz. Mazkur holatda kislotali xossasi ustunlik qiladi, birinchi EN da pH qiymati amfolitlar uchun quyidagi formula bilan hisoblanadi:

$$pH=0,5(pK_1+pK_2)=0,5(1,85+7,2)=4,53<7.$$

Shuning uchun birinchi EN da muhit kislotali.

Titrlash davom ettirilganda, ikkinchi EN da kuchsiz kislota HSO_3^- ning anioni SO_3^{-2} hosil bo'ladi:

$$HSO_3^- + OH^- = H_2O + SO_3^{-2}$$

Bu anion gidrolizlanadi

$$SO_3^{-2} + H_2O = HSO_3^- + OH^-$$

va ikkinchi EN da muhit – ishqoriy pH>7 bo'ladi.

Nordon tuzlar titrlanganda tegishli kislotaning o'rta anionlari hosil bo'ladi ENning muhiti ularning xossasiga bog'liq. Masalan, $NaHSO_4$ eritmasi ishqor bilan titrlanganda sulfat-ioni SO_4^{-2} hosil bo'ladi:

$$HSO_4^- + OH^- = H_2O + SO_4^{-2}$$

Sulfat-ioni amalda gidrolizlanmaydi shuning uchun EN da muhit-neytral.

Kuchsiz asos kationidan hosil bo'lgan tuzlar ishqor bilan titrlanganda erkin asos hosil bo'ladi. EN da asos hosil bo'lgani uchun muhit kuchsiz ishqoriy bo'ladi.

Masalan, ammoniy tuzlari ishqor bilan titrlanganda

$$NH_4^+ + OH^- = NH_3 + H_2O$$

kuchsiz asos-ammiak hosil bo'ladi.EN da ammiak asos kabi dissotsilangani sababli

$$NH_3 + H_2O = OH^- + NH_4^+$$

EN da gidroksil guruhlari paydo bo'lib muhit pH> 7 bo'ladi.

3.8.2. Kislota asosli titrlash usulining indikatorlari

Ekvivalent nuqta yoki uning yaqinida sezilarli o'zgarish namoyon etadigan moddalar–indikator deyiladi (3.1- ga qaralsin).

Kislota-asosli indikator tabiatan kislota yoki asos bo'lib, EN da yoki uning yaqinida o'z rangini o'zgartiradi.

TSN qayd etish uchun kislota-asosli titrlashni indikatorli kuzatuv usulida, titrlanuvchi eritmaga qo'shilgan indikator rangining o'zgarishi hisobiga, titrlanuvchi eritmaning rangi keskin o'zgarguncha titrant qo'sha boriladi.

Kislota-asosli indikatorlarga qo'yilgan talablar.

Kislota-asosli indikatorlar quyidagi asosiy talablarga javob berishi kerak:

1) Indikatorning rangi yorqin bo'lib, kislota va ishqoriy sharoitda keskin farq etishi kerak.

2) Rang o'zgarishi tez, aniq va qaytar bo'lsin.

3) Indikatorning rangi pH qiymatlarini tor oralig'ida o'zgarsin.

4) Indikator o'ta sezgir bo'lib kislota yoki ishqorning juda oz ortiqcha miqdorida o'z rangini o'zgartmog'i shart.

5) Indikator turg'un (barqaror) bo'lib, suvli eritmalarda yoki havoda parchalanmasligi lozim.

Kislota-asosli indikatorlar nazariyasi. Kislota va ishqor eritmasida turli rangda bo'ladigan organik birikmalar kislota-asosli indikatorlar deyiladi. Masalan, lakmus kislotali sharoitda (pH<7) qizil rangda, ishqoriy sharoitda (pH>7)-ko'k, fenolftalein pH<8 da rangsiz, pH>9 bo'lganida qizg'ish malina rangida, metiloranj pH>5 bo'lganida – sariq kuchliroq kislotali muhitda pH <4 qizil rangda bo'ladi.

pH ning o'zgarishi natijasida indikator rangi o'zgarishini tushunturuvchi turli nazariyalar taklif etilgan bo'lib, bulardan keng tarqalganlari ion-, xromofor va ion-xromofor nazariyalardir.

Kislota-asosli indikatorlarning ion nazariyasi. Bu eng avvalgi nazariya V.Ostvald (1853-1932) tomonidan taklif etilgan. Bu nazariyaga muofiq kislota-asosli indikatorlar kuchsiz kislota yoki

asoslardan bo'lib, suvli eritmalarda ionlashadi hamda indikatorning neytral va ionlashgan shakllari turli rangda bo'ladi.

Aytaylik, indikator – kuchsiz kislota HInd bo'lsin.

Indikatorning suvli eritmasida quyidagi (1) muvozanat qaror topadi:

$$\underset{\text{qizil}}{HInd} + H_2O = H_3O^+ + \underset{\text{ko'k}}{Ind^-} \qquad (1)$$

Faraz etaylik, indikatorning HInd shakli (uni *kislotali shakl* deb ataylik) qizil rangda, uning anioni Ind^- (*asosli shakl*)-ko'k rangda bo'lsin.

Vodorod ionlari konsentratsiyasi oshganda (eritmaning pH – qiymati kamayganda) 1 muvozanat chapga, kislotali shakl tomoniga siljiydi. Eritmaning pH qiymati ma'lum miqdorda kamaygach, kislota shakli asosli shaklga nisbatan ortib, eritmada qizil rang namoyon bo'ladi. Aksincha vodorod ionlarining konsentratsiyasi kamayganda (eritmaning pH qiymati ortganda) (1) muvozanat o'ngga – indikatorning asosli shakli tomon siljiydi. pH qiymati ma'lum qiymatga ortgach indikatorni asosli shakli kislotali shakliga nisbatan ortib ko'k rang namoyon bo'ladi.

Indikator kuchsiz asos bo'lgan holda ham shunday mulohaza yuritish mumkin.

Eritmaning pH qiymati o'zgarganda kislota-asosli indikator rangining o'zgarishi ion nazariyasida ana shunday tushuntiriladi.

Sodda va aniqligiga qaramasdan ion nazariya qator kamchiliklarga ega.

a) indikatorning kislota va asosli shakllari har xilligini ta'kidlaydi xolos, ammo ular rangining tabiati va o'zgarish xususiyatini tushuntira olmaydi;

b) indikator rangini uning tuzilishiga bog'layolmaydi;

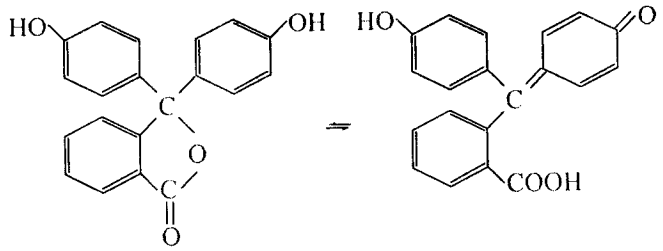
d) ion nazariyasiga binoan, indikatorning bir shaklini boshqa shakliga o'tishi ionli reaksiya bilan tushuntiriladi. Ma'lumki, ion reaksiyalar tez, deyarli bir lahzada boradi. Ammo amalda ba'zi hollarda kislota-asosli indikatorlar o'z rangini bir lahzada emas, ma'lum vaqt oralig'ida o'zgartiradi, bu esa ion nazariya ta'limotiga mos kelmaydi.

Kislota-asosli indikatorlarning xromofor nazariyasi. Bu nazariyaga muofiq tabiatan organik birikma bo'lgan kislota-asosli indikatorlarning rang o'zgarishi ularning molekulasida *xromofor guruhlar* mavjudligi bilan tushuntiriladi. Xromofor guruhlar sifatida –N=N-, =C=S, -N=O, -N=N- atom guruhlari, xinoid tuzilishlar va boshqalar kiradi.
O

Molekulada *auksoxrom* guruhlar (amino-, gidrokso-, metoksiguruh va boshqalar bo'lganda ular o'z holicha organik molekula rangini belgilayolmasada, xromofor xossalariga (ularning rang intensivligi, ravshanligi, tusiga) ta'sir etib, xromoforlarning nur yutish xossasini o'zgartiradi.

Mazkur nazariyaga muofiq eritmada indikatorning ikki xil shakli o'rtasida muvozanat qaror topadi. Kislotali sharoitda bir xil tautomer shakl, ishqoriy sharoitda boshqa tautomer shakl (boshqacha xinoid guruh) ko'proq bo'ladi. Turli xromofor guruhlar indikatorning turli tautomer shakllari, binobarin turli ranglarini keltirib chiqaradi.

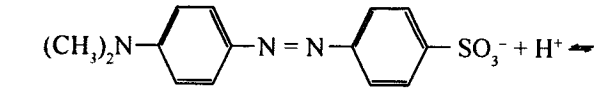
Aytilganlarni kislotali sharoitda rangsiz, ishqoriy sharoitda qizil-binafsha rangda bo'ladigan fenolftalein indikatori misolida sharxlaymiz. Xromofor nazariyaga muofiq suvli eritmada fenolftaleinning ikki tautomer shakli orasida quyidagi muvozanat mavjud:



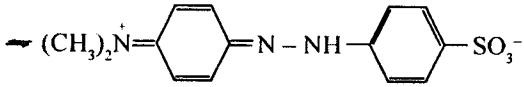
I rangsiz shakl II qizil-binafsha shakl

I tautomer shaklda xromofor guruh yo'q, shuning uchun u rangsiz, II tautomer shaklda esa xinoid xromofor guruh bo'lganligi sababli u qizil-binafsha rangda.

Yana bir misol metiloranj indikatori dimetilaminoazobenzolsulfokislotaning natriyli tuzi $(CH_3)_2N\text{-}C_6H_4\text{-}N{=}N\text{-}C_6H_4\text{-}SO_3Na$.Suvli eritmada bu kislotaning anioni o'ziga proton biriktirib, kislotaga aylanadi va u o'z navbatida quyidagi ikki tautomer shaklda mavjud bo'ladi:



I sariq shakl



II qizil shakl

I tautomer shakldagi –N=N – xromofor guruh unga sariq rang bersa, II tautomer shakldagi boshqa xromofor guruh qizil rangni namoyon etadi.

Kislota-asosli indikatorlarning boshqa turlaridagi rang o'zgarishi ham shunga o'xshash tushuntiriladi.

Ayrim hollarda indikator rang o'zgarishi bir lahzada emas, balki vaqt oralig'ida sodir bo'lishi ham endi tushunarli bo'ladi. Chunki tautomer o'zgarish guruhlarni ichkimolekular o'zgarish jarayoni bo'lib, bunday o'zgarishlar ion reaksiyalarga nisbatan sekinroq boradi.

Xromofor nazariya indikatorlarning turli shakllari har xil rangda bo'lishi va ularning rangining o'zgarish sababini molekular tuzilishga bog'laydi.

Ammo xromofor nazariya ham qator kamchiliklarga ega:

a) tautomer va rang o'zgarishi nima uchun pH o'zgarishi bilan sodir bo'lishini tushuntiraolmaydi;

b) aksariyat hollarda (har doim bo'lmasa ham) ion reaksiyalardagi kabi rang o'zgarishi bir lahzada sodir bo'ladi, bu hol xromofor nazariyasiga muofiq kelavermaydi;

d) xromofor nazariyani miqdoriy jihatdan talqin etib bo'lmaydi.

Ion-xromofor nazariya. Bu nazariyada ion va xromofor nazariyalarining tushunchalari birlashtirilgan.

Indikatorlarni ion-xromofor nazariyasi bo'yicha kislota-asosli indikatorlar kuchsiz kislota yoki kuchsiz asos bo'lib, shuning bilan birga indikatorning neytral molekulasi va ionlashgan shakli tarkibida har xil xromofor guruhlar bo'lishi nazarda tutilgan. Indikator molekulasi suvli eritmada (kuchsiz kislota kabi) o'zidan vodorod ionini ajratganda yoki (indikator kuchsiz asos bo'lib) vodorod ionini biriktirganda tautomer o'zgarishlarga uchraydi.

Aytaylik, indikator kuchsiz bir negizli kislota bo'lsin. Ion-xromofor nazariyasiga muofiq suvli eritmada quyidagi muvozanat qaror topadi:

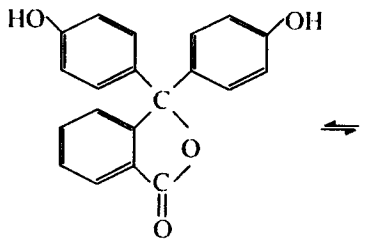
$$\underset{\text{I kislota shakli}}{HInd} = H^+ + \underset{\text{II asosli shakl}}{Ind^-} = H^+ + Ind^-_B \qquad (II)$$

Indikatorning *I kislota shakli* kuchsiz kislotaning neytral molekulasi bo'lib, u muayyan tautomer shaklda bo'ladi. Indikatorning asosli Ind^-_B shakli $HInd_B$ kislota shaklining anioni bo'lib, u kuchsiz HInd kislotadan farqli ravishda boshqa tautomer shakldagi *kuchli* kislotaga aylanadi. $HInd_B$ kuchli kislota bo'lgani uchun uning dissotsilanmagan shaklining konsentratsiyasi juda oz, shuning uchun II sxemada $HInd_B$ shaklida ko'rsatilmadi. Ind^-_B anionining tautomer shakli $HInd_B$ tautomer shakliga muofiq, ya'ni HInd tautomer shaklidan farq qiladi. Ikkala tautomer shakllardagi HInd va Ind^-_B xromofor guruhlar har xil bo'lgani sababli bu ikki shaklning ranglarida ham farq bo'lishi tabiiy hol.

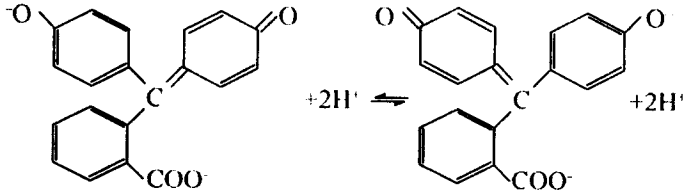
Eritmaga kislota qo'shilganda (pH qiymati pasayganda) II muvozanat chapga, kislotali shakl I tomon siljiydi va pH kamayib, eritmada I shakl miqdori II shakl miqdoridan ortiq bo'ladigan pH qiymatga yetganda I shakl rangi namoyon bo'ladi.

Aksincha, vodorod ionlari konsentratsiyasi kamayib (eritmaning pH qiymati ortib) II muvozanat o'ngga asosli II shakl hosil bo'lish tomonga siljib, eritmada II shakl miqdori I shaklga nisbatan ortiq bo'ladigan muhitning pH_2 qiymatida indikatorning bir rangi ikkinchisiga o'tadi.

Masalan, fenolftalein indikatori rangining o'zgarishini quyidagi soddalashtirilgan sxema bilan tasvirlash mumkin:



rangsiz I kislota shakl

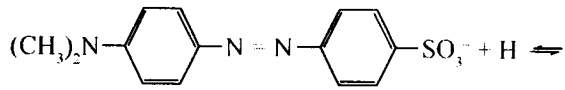


qizil-malina rangli II shakl

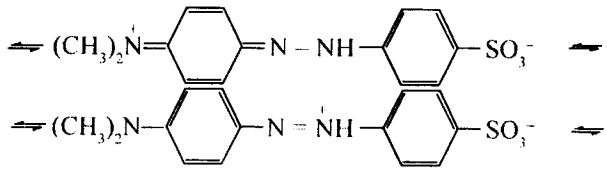
Eritmaning kislotali muhiti ortganda yuqorida ko'rsatilgandek muvozanat chapga siljiydi. Eritmaning pH qiymati muayyan pH_1 ga kelganda eritmada rangsiz I shaklning miqdori ko'proq bo'lgani sababli eritma rangsiz bo'ladi.

Eritmaga ishqor qo'shilganda muvozanat o'ngga siljib, pH qiymati muayyan pH qiymatga yetgach, eritmada indikatorni II asosli shaklining nisbiy miqdori ortgani sababli qizil-binafsha rang namoyon bo'ladi. Xullas, $pH_1 - pH_2$ oralig'ida indikatorning rangi o'zgaradi.

Metiloranj indikatori rangining o'zgarishi ion-xromofor nazariyasi asosida eritmada qaror topgan quyidagi muvozanat bilan tushuntiriladi:



sariq rangli asosli I shakl



Qizil rangli kislotali II shakllar aralashmasi

Vodorod ionlarining konsentratsiyasi ortganda muvozonat o'nga har biri qizil rangli ikki xil kislotali II shakllar hosil bo'lish tomoniga siljiydi. Shuning uchun eritmaning pH muayyan pH_1 qiymatgacha kamayganda eritmada qizil rang paydo bo'ladi.

Vodorod ionlarining konsentratsiyasi kamayganda muvozanat, aksincha, chapga-sariq rangli asosli shakl I hosil bo'lish tomoniga siljib pH, pH_2 qiymatgacha ortganda eritmada sariq rang namoyon bo'ladi.

pH_1 bilan pH_2 oralig'ida indikatorning rangi o'zgaradi.

Indikatorning tabiatiga ko'ra eritmaning pH qiymati o'zgarganida kislota-asosli indikatorlarning boshqa turlarida strukturaviy o'zgarishlar turlicha bo'lishi mumkin.

Barcha kislota-asosli indikatorlarga umumiy bo'lgan xususiyat shundaki, birinchidan ularning barchasi sezilarli kislota-asosli xossaga ega, ikkinchidan kislota va asosli shakl ranglarining farqi ularda turli xromoform guruhlar borligi yoki indikator ikki shaklining birida xromofor guruh yo'qligi (rangsiz shakl) bilan tushuntiriladi.

Indikator rangining o'zgarish oralig'i.

Yuqorida bayon etilganidek, har bir kislota-asosli indikator o'z rangini eritma pH qiymatini muayyan oralig'ida o'zgartiradi.

Indikator ikki xil shakli nisbatlarining o'zgarishi oqibatida sodir bo'ladigan, ko'z bilan sezilarli, indikator rangi o'zgaradigan, vodorod ionlari konsentratsiyalari oralig'i *kislota-asosli indikatorning o'tish oralig'i deyiladi.*

Aytaylik, indikator kuchsiz bir negizli kislota bo'lib, eritmasida yuqoridagidek (II) kislota-asos muvozanati qaror topgan bo'lsin.

Oraliq bosqichlarni tashlab yuborib, bu muvozanatni (III) kabi tasvirlaymiz:

$$HInd = H^+ + Ind_B^- \qquad (III)$$

Muvozanat doimiysi

$$Ka=[H^+][Ind_B^-]/[HInd]$$

Vodorod ionlari konsentratsiyasi va eritmaning pH ni hisoblaymiz:

$$[H^+] = Ka\ [HInd]/[Ind_B^-]$$
$$-lg[H^+] = -lg\ Ka - lg\ ([HInd]/[Ind_B^-])$$
$$pH = pKa - lg([HInd]/[Ind_B^-])$$

So'nggi tenglamadan ravshanki, indikator eritmasining pH qiymati dissotsiatsiya doimiysining ko'rsatgichi pK va indikatorning turli rangdagi shakllari konsentratsiyalari nisbatiga bog'liq.

Indikatorning ikkala shakli nur yutish intensivligi (rangining ravshanligi) taqriban bir xil bo'lganda, insonning ko'zi shu ikki xil rangning biridan ikkinchisini 10 marta ortiq bo'lgandagina, ya'ni birinchi shakl konsentratsiyasi ikkinchisiga nisbatan ortiq (yoki kam) bo'lgan holatnigina farqlay oladi. Shunday ekan, eritma HInd rangida bo'lishini chegaraviy sharti

$$pH = pKa - lg(10/1); \quad pH = pKa - 1$$

Xuddi shunday, eritma Ind_B^- shaklining rangida bo'lishi uchun pH qiymati

$$pH = pKa - lg(1/10); \quad pH = pKa + 1$$

bo'lishi kerak

Indikator ikkala shaklining konsentratsiyalari o'zaro teng bo'lsa pH = pKa, pH ning bunday qiymatida, eritma ikki xil rangning teng miqdorli aralashmasining oraliq rangida bo'ladi.

Ikkala chegaraviy shartni birlashtirib,

$$pH = pKa \pm 1$$

hosil qilamiz.

pT = pKa belgisini kiritib, uni indikatorning titrlash ko'rsatgichi deb ataymiz. Shunday qilib, indikator rangining o'zgarish oralig'i uchun quyidagi so'nggi tenglamaga erishamiz:

$$pH = pT \pm 1. \qquad (3.10)$$

(3.10) tenglama asosida indikatorning dissotsiatsiya doimiysi ma'lum bo'lsa, indikator rangining o'zgarishi pH oralig'ini hisoblash mumkin.

Indikatorning ikkala shakl ranglari yorqinligi har doim ham bir xil bo'lmasligi, shuning uchun indikatorni u yoki bu shaklining ustunlik chegarasi hamma vaqt ham birga o'n nisbatda bo'lmagani uchun (3.10) tenglama taqribiy hisoblanadi.

Tabiatan kuchsiz asos bo'lgan indikator uchun ham ana shunday mulohaza yuritish mumkin.

Indikatorning rang o'zgarish oralig'i va titrlash ko'rsatgichi pT ga turli omillar: kislotali va asosli shakl ranglari ravshanligini bir xil emasligi, indikator konsentratsiyasi, eritmaning ion kuchi, eritmada erigan uglerod (IV) oksidining konsentratsiyasi, oqsil tabiatli moddalar yoki kolloid eritmalar, harorat ta'sir etadi.

Indikatorning kislotali va asosli shakllari ranglarining yorqinligi bir xil bo'lmaganda ularning konsentratsiyalari nisbatini chegaraviy sharti 10^{-1} yoki 0,1 ga teng bo'lmaydi shuning uchun (3.10) tenglamadagi ikkinchi had birdan farqli bo'ladi .

Agar indikatorning ikki shaklidan biri rangsiz bo'lsa, indikator rang o'zgarish oralig'ini hisoblash uchun (3.10) tenglamani qo'llab bo'lmaydi.

Amalda, indikatorning rang o'zgarish oralig'ini, aksariyat hollarda, (3.10) tenglama asosida emas, balki tajriba yo'li bilan aniqlanadi. Indikatorning amalda topilgan rang o'zgarish pH oralig'ini o'rta qiymati indikatorning pT qiymati sifatida qabul qilinadi. Shuning uchun indikatorning pT va pKa qiymatlari garchan oz farq qilsada, o'zaro teng kelmasligi mumkin.

Yuqorida bayon etilgan sabablarga ko'ra, turli mualliflar keltirgan, indikatorning pKa, pT va rang o'zgarish oralig'i bir oz farq qilishi mumkin. Shuning uchun ba'zan titrlash ko'rsatgichiga quyidagicha ta'rif beriladi (masalan Yu.Yu.Lure. «Справочник по аналитическое химии»ga qaralsin): «Titrlash jarayonida kuzatuvchi eritmadagi indikator rangi o'zgarganini aniq qayd etib, *titrlashni tugatgan vaziyatdagi eritmaning pH qiymati titrlashning so'ngi nuqtasi deyiladi*». Bu birmuncha shartli qiymat bo'lib, titrlash jarayonini bajaruvchi shaxslarning har birida biroz farq qilishi mumkin.

3.1- jadvalda misol tariqasida ba'zi kislota-asosli indikatorlarning pKa, pT qiymatlari keltirilgan.

3.1- jadval

Ba'zi kislota-asosli indikatorlarning pKa, pT va rang o'zgarish oraliqlari (eritmaning ion kuchi taqriban 0)

Indikatorning nomi	pKa	pT	Rang o'zgarish pH oralig'i	Rang o'zgarishi
Timol ko'ki	1,65	2,0	1,2–2,8	Qizil-sariq
Metil ko'ki	3,1	3,0	2,9–4,0	Qizil-sariq
Metiloranj	3,5	4,0	3,2–4,4	Qizil-sariq
Bromkrezol yashili	4,9	4,5	3,8–5,4	Sariq-ko'k
Metil qizili	5,0	5,5	4,2–6,2	Qizil-sariq
Bromkrezol pushtisi	6,4	6,0	5,2–6,8	Sariq-binafsha
Bromtimol ko'ki	7,3	7,0	6,0–7,6	Sariq-ko'k
Fenol - qizili	8,0	7,5	6,8–8,4	Sariq-qizil
Timol ko'ki	9,2	8,5	8,0–9,6	Sariq-ko'k
Fenolftalein	9,5	9,0	8,2–10,0	Rangsiz-qizil
Timolftalein	9,6	10,0	9,4–10,6	Rangsiz-ko'k
Alizarin sarig'i	10,1	11,0	9,7–10,8	Sariq-binafsha

Kislota-asosli indikatorlarning tasnifi

Kislota-asosli indikatorlar, odatda – qaytar indikator bo'lib, eritmaning pH qiymatiga ko'ra ikki xil rangi biridan ikkinchisiga o'tib turadi.

200 dan ortiq organik birikmalar kislota-asosli indikator sifatida taklif etilgan. Ular turlicha tasniflangan.

Indikatorning tuzilishiga ko'ra tasnif. Taklif etilgan kislota-asosli indikatorlar orasida turli tuzilishdagi birikmalar mavjud.

Azobirikmalar guruhidagi indikatorlar (azoindikatorlar). Bu guruh kislota-asosli indikatorlarning eng katta guruhi bo'lib, unga suvda erimaydigan para-aminobenzol va para-dimetilaminobenzollarning hosilalari kiradi. Bu birikmalarning molekulalariga sulfo- yoki karboksil guruhlar kiritilganda suvda eruvchan azobo'yoqlar hosil bo'lib, odatda, kislotali muhitda qizil, ishqorda sariq rangda bo'ladi.

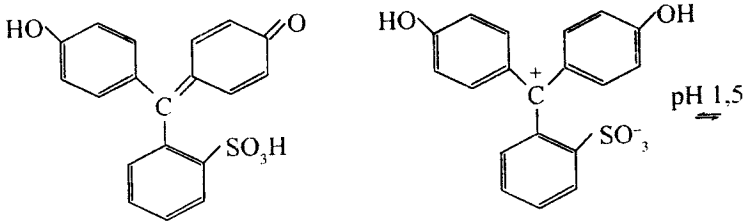
Bu birikmalar molekulasining struktura formulasida xromofor azoguruhi mavjud. Eritmaning pH qiymati o'zgarganda bu guruhga

mansub indikatorlarning tautomer shakllari yuqorida ko'rilgan metiloranj indikatoridagi kabi o'zgaradi.

Indikatorlarning bu guruhiga metiloranjdan tashqari alizarin sarig'i, metil sarig'i, metil qizili, tropeolinlar va boshqalar kiradi.

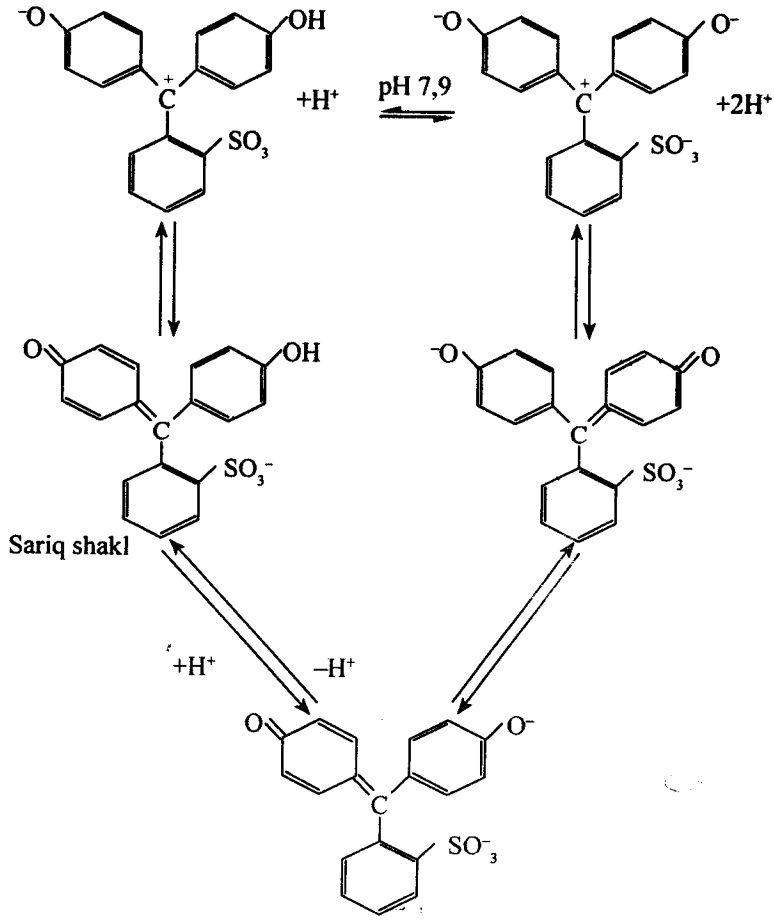
Trifenilmetanli indikatorlar. Indikatorlarning bunday guruhi ham kislota-asosli titrlashda ko'p qo'llanadi. Bunday indikatorlarning barchasini rasman, trifenil metanning hosilalari deb qarash mumkin. Ular bir-biridan aromatik yadrodagi o'rinbosarlari bilan farq qiladi. Mazkur guruhdagi indikatorlardan eng ko'p tarqalgani fenolftalein, sulfoftalein, anililsulfoftalein, benzein va boshqa uchfenilmetanli bo'yoqlar. Fenolftalein, sulfoftaleinlar ftalangidrididan olingani sababli, ularning tuzilishidagi o'ziga xoslik hisobga olingani holda, ularga uchfenilmetanlik bo'yoqlar guruhidan farqli, alohida guruhdek qaraladi. Ammo ular uchfenilmetanni karboksil va fenol oksi – guruh yoki boshqa o'rinbosar tutgan hosilalaridir.

Ftaleinlardagi tautomer o'zgarishlar, yuqorida fenolftalein uchun ko'rsatilgani kabidir. α-naftolftalein, fenolftalein, timolftalein va ba'zi boshqa indikatorlar ftaleinlar guruhiga mansub.Aromatik yadrosida o'rinbosar sifatida sulfo SO_3H guruhi yoki boshqa o'rinbosar bo'lgan sulfoftaleinlarga bromkrezol yashili, bromkrezol pushtisi, bromfenol ko'ki, xlor- fenol qizili, meta-krizol pushtisi, krezol qizili, timol ko'ki indikatorlari mansub.Sulfo-guruh auksoxrom vazifasini o'taydi. Sulfoftaleinlar yorqin rangga ega bo'lib, indikator bir shakldan boshqa shaklga o'tganda o'z rangini keskin o'zgartirish xususiyatiga ega. Bu guruhning turli indikatorlariga fenol qizili (Fenol sulfoftalein) hosilalari sifatida qarash mumkin:



Zarg'aldoq-qizil kislota shakl

Eritma muhitining pH qiymatiga ko'ra fenol qizili quyidagi o'zgarishlarga uchraydi deb faraz qilinadi:

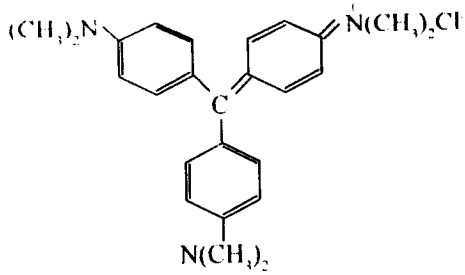


Qizil asosli shakl

Indikatorni rang o'zgarish oralig'i pH≤6,8 (sariq) pH≥8,4 qizil.

Uchfenilmetanlik bo'yoqlar turkumiga kristalli binafsha, feruza-yashili, metil-binafshasi, pentametoksiqizil, geksametoksiqizil indikatorlari ham kiradi.

Mazkur guruh indikatorlaridan biri kristallik binafsha (kristall-violet)



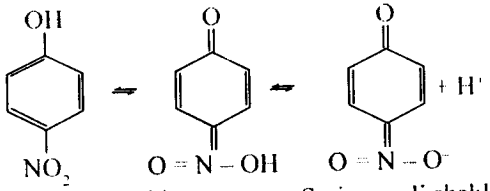
Binafsha shakl pH >2,6

Suvli eritmalarda kristalli binafsha indikatori protonlashadi: ikkita aromatik dimetilamino guruhlarining azot atomlariga eritma muhitining kislotali darajasiga ko'ra bitta yoki ikkita proton birikib yashil, sarg'ish-yashil, zarg'aldoq rangdagi kationli shakllar hosil qiladi.

Rang o'zgarish pH oralig'i pH ≤ 0,8 (yashil rang) pH ≥ 2,6 (ko'k rang).

Mazkur guruhdagi indikatorlarni suvli eritmalarda rang o'zgarishi keskin emas: ular suvsiz muhitda kislota-asosli titrlashda qo'llanadi.

Nitroindikatorlar–aromatik nitrohosilalar, masalan para-nitrofenol eritmada quyidagi o'zgarishlarga uchraydi:



Rangsiz kislotali shakl Sariq asosli shakl

Rang o'zgarish pH oralig'i pH ≤5.6(rangsiz) pH ≥ 7.6 (sariq).

Indikatorlarning mazkur guruhiga meta- va ortonitrofenol. dinitrofenollar va boshqalar kiradi.

Boshqacha tuzilishdagi (strukturaviy) indikator turlari. Bu

guruhga yuqoridagi guruhlarga kirmagan turli tuzilishdagi indikatorlar kiradi. Masalan, lakmus, oksin ko'ki, neytralqizil, indofenollar, fenilgidrazinning hosilalari, o'simlik ekstraktlari va boshqalar.

Mazkur guruhdagi indikatorlardan eng ko'p tarqalgani lakmus bo'lsa kerak. Odatda, u kislotada qizil, ishqorda ko'k rang namoyon etuvchi lakmus qog'ozi sifatida qo'llanadi (lakmus shimdirilgan qog'oz).

Lakmus – ko'k rangli organik modda, lishaynikdan ko'k kukun holda olinadi. Suv va etanolda qisman eriydi. Lakmusni indikatorlik xossasiga sababchi bo'lgan bosh tarkibiy qismi azolitimin, lakmus tarkibi 4–5% ni tashkil etadi. Lakmusni kislota-asosli indikator sifatida rang o'zgarish oralig'i pH ≥4,5 (qizil) pH ≥ 8,3 (ko'k) uning pT≈ 7,0.

Indikatorlarning qo'llanish uslubiga ko'ra tasnifi

Ichki indikatorlar – titrlanuvchi eritmaga to'g'ridan to'g'ri qo'shiladi. Kislota-asosli indikatorlarning deyarli barchasi ichki indikatorlardir.

Tashqi indikatorlar – titrlanuvchi eritmadan tashqarida qo'llanadi, ya'ni titrlanuvchi eritmaga bevosita qo'shilmaydi. Masalan, lakmus qog'ozi (qizil, neytral, ko'k). Ammoniy tuzlarining ishqoriy eritmasidan ammiak bo'g'larini to'liq haydash jarayonida, ammiak haydalayotgan idishning og'ziga namlangan lakmus qog'ozi muntazam tutib tekshirib turiladi. Ammiak bug'lari ta'sirida namlangan lakmus qog'ozi ko'karadi. Lakmus qog'ozining ko'karmay qolishi, ammiak to'liq haydalganidan dallolat beradi.

Tashqi indikatorlarga eritmaning pH qiymatini taqribiy aniqlashga mo'ljallangan *indikator qog'ozi* kiradi. Indikator qog'ozi turli indikatorlar (alizarin, kongo-qizili, ko'k va qizil lakmus va boshqalar) shimdirilgan qog'oz bo'laklaridan iborat. Indikator qog'ozining quruq bo'lakchasi tekshiriluvchi eritma bilan ho'llanadi va *darhol* qog'oz bo'lakchasida hosil bo'lgan rangga muofiq keluvchi pH taqribiy qiymati aniqlanadi. Odatda, indikator qog'ozlar jamlanmasi indikator qog'ozida hosil bo'lgan qaysi rang qanday pH qiymatga mos kelishini ko'rsatuvchi rangli shkala bilan ta'minlangan bo'ladi.

Eritma pH qiymatini hatto 0,2–0,3 pH birligida farqlanishini aniqlovchi indikator qog'ozining turli xillari ishlab chiqarilmoqda.

Indikator qog'ozi vositasida eritma pH ni xona haroratida, kuchli oksidlovchilar, organik erituvchilar bo'lmaganda va eritmadagi tuzlar konsentratsiyasi yuqori bo'lmagan holatda aniqlanadi.

Lakmus va indikator qog'ozidan tashqari kongo-qizil qog'ozi (rang o'zgarishi ko'k –binafshadan qizilga pH 3,0–5,2 oralig'ida), sariq kurkum qog'ozi (rang o'zgarishi sariqdan qizil qo'ng'irga pH 7,4 - 9,2 oralig'ida va qizil qo'ng'irdan-zarg'aldoq sariqga pH 10,2 – 11,8 oralig'ida). *oq fenolftalein qog'ozi* (rang o'zgarishi oqdan – ravshan pushti ranggacha pH 8,2 – 10,0 oralig'ida) qo'llanadi.

Indikatorlarning tarkibiga ko'ra tasnifi. Tarkibiga ko'ra indikatorlar xususiy va aralash turlarga bo'linadi.

Xususiy indikatorlar faqat bitta moddadan tarkib topgan.

Aralash indikatorlarda ikki xil indikator yoki indikator va bo'yoqdan tarkib topgan bo'ladi.

Aralash indikatorlar ularning tarkibidagi xususiy indikatorlarga nisbatan o'z rangining keskin o'zgartiradi.

3.2- jadvalda ba'zi aralash indikatorlar tavsiflangan.

3.2- jadval

Ba'zi aralash indikatorlarning tavsiflari (V_1/V_2-birinchi va ikkinchi tarkibiy qism eritmalari hajmlarini nisbati)

Aralash indikatorning tarkibiy qismi	V_1/V_2	pT	Shaklning rangi	
			Kislotali	Ishqoriy
Metiloranjni 0,1% suvli eritmasi; indigo karminning 0,25% suvli eritmasi	1:1	4,1	Binafsha	Yashil
Bromkrezol ko'kining natriyli tuzining 0,1% suvli eritmasi; Metiloranjning 0,2% suvli eritmasi	1:1	4,3	Sariq	Ko'k-yashil
Metil qizilini 0,2% spirtli eritmasi; Metilen ko'kining 0,1% spirtli eritmasi	1:1	5,4	Qizil-binafsha	Yashil
Neytral qizilning 0,1% spirtli eritmasi; Metilen ko'kining 0,1% spirtli eritmasi 1,1	1:1	7,0	Binafsha ko'k	Yashil
Krezol qizilining natriyli tuzini 0,1% suvli eritmasi; timol ko'kining natriyli tuzini 0.1% suvli eritmasi	1:3	8,3	Sariq	Binafsha

3.2- jadvalning davomi

Timol ko'kining 50% spirtdagi 0,1% eritmasi; fenolftaleinni 50% spirtidagi 0,1: eritmasi	1:3	9,0	Sariq	Binafsha
Fenolftaleinning 0,1% spirtli eritmasi; timolftaleinning 0,1% spirtli eritmasi	1:1	9,9	Rangsiz	Binafsha
Timolftaleinning 0,1% spirtli eritmasi; alizarin sarig'i P-ni 0,1% spirtli eritmasi	2:1	10,2	Sariq	Binafsha

Indikatorlarning rangi bo'yicha tasnifi. Rangiga ko'ra indikatorlar bir va ikki rangli bo'ladi.

Bir rangli indikator – rang o'zgarishi oralig'ining bir tamonida rangli bo'lib, ikkinchi tomonida rangsiz bo'ladi yoki bitta rangni o'zi o'zgarish oralig'ini bir tomonida yorqin ikkinchi tomonida zaif bo'ladi.

Bir rangli indikatorlar nisbatan oz uchraydi.

Bir rangli indikatorlarga pH<8rangsiz, pH>9 bo'lganda qizil-binafsha rangli fenolftalein, pH< 5,6 rangsiz va pH ≥7,6 bo'lganda sariq rangli para-nitrofenol kiradi.

Kislotali muhitda rangsiz ishqoriy muhitda binafsha rang namoyon etuvchi fenolftalein va timolftalein aralash indikatori ham bir rangli indikatorga mansub (3.2- jadval).

Ikki rangli indikator – o'zining rang o'zgarish oralig'ining har bir tomonida har xil rangda bo'ladi. Ko'pchilik kislota-asosli indikatorlar– ikki ranglidir.

Indikatorlar eritmalari. Kislota-asosli titrlashda indikatorlarni juda suyultirilgan yuzdan, hatto mingdan bir foizli suvli va spirtli eritmalari qo'llanadi. Boshqa erituvchilar ham ishlatiladi.

Quyida misol tariqasida ba'zi keng qo'llanadigan kislota-asosli indikatorlar eritmalarining konsentratsiyalari ko'rsatilgan (erituvchining nomi yozilmagan holatlarda suv deb tushunilsin):

Alizarin sarig'i (0,1%), bromkrezol yashili (0,04%), bromtimol ko'ki (0,1 g indikator 50 sm^3 95% spirt va 50 sm^3 suv aralashmasida: dimetilformamiddagi 1% eritmasi), metil sarig'i (95% etanoldagi

0,1% eritma; benzoldagi 1% eritma), indigokarmin (0,1%; 0,25%), kristall binafshasi (konsentrik sirka kislotadagi 0,1% eritma), feruza yashili (konsentrik sirka kislotadagi 0,5% eritma; 0,1g indikatorni 20 sm^3 95% etanol va 80 sm^3 suv aralashmasidagi eritmasi), metil qizili (95%li etanoldagi 0,1% eritma), metiloranj (0,1%; 0,025 g indikator 100 sm^3 atsetonda), metil binafshasi (0,1%; konsentrik sirka kislotadagi 0,1% eritma), timolftalein (95% etanoldagi 0,1% eritma), fenolftalein (95% etanoldagi 1% eritma).

Indikator eritmasini tayyorlash uchun o'ta toza «kimyoviy toza» (xch) «tahlil uchun toza» (ch.d.a.) rusumli reagentlardan foydalaniladi. Indikator tortimi va yordamchi moddalar xovonchada tuyiladi va tegishli erituvchidan qo'shib, o'lchov kolbasida eritiladi. *Barcha amallar tegishli xavfsizlik qoidalariga rioya qilgan holda mo'rili jovonda bajariladi.*

Indikator va uning eritmasi qorong'u joyda saqlanadi.

Indikator eritmalarini ishga yaroqlik muddati turli indikatorlar uchun turlicha bo'lib, indikator o'ramidagi eritmasini tayyorlash yo'riqnomasida yoki zavodda tayyorlangan eritmaning yorlig'da ko'rsatilgan bo'ladi.

3.8.3. Kislota-asosli titrlash egrilari

Titrlanuvchi *eritma pH muhitini unga qo'shilgan titrant hajmi* yoki titrlanish darajasi (f=V(T)/V bunda V(T) vaV ayni lahzada va EN qo'shilgan titrantni mos ravishda hajmlari)dan *bog'liqlik egri chizig'i kislota-asosli titrlash egrisi deyiladi.*

Odatda, kislota-asosli titrlash egrisini chizish uchun absissa o'qiga qo'shilgan titrant hajmi yoki titrlanish darajasi, ordinata o'qiga titrlanuvchi eritmaning pH qiymati qo'yiladi. Keyinroq ana shunday koordinatlarda chizilgan titrlash egrilarini ko'rib chiqamiz.

Titrlash egrisini tahlil etish EN yaqinida titrlanuvchi eritma ΔpH o'zgarish oralig'ini, ya`ni *titrlash egrisidagi pH sakrashi* (pH ni keskin o'zgarishi)ni aniqlash va pT qiymati titrlash egrisidagi pH sakrashi

oralig'iga mos kelgan indikatorning tanlash imkonini beradi. Boshqa so'z bilan aytganda titrlash egrisini tahlil etish titrlashni mo'tadil sharoitlarini (reagentlar konsentratsiyasi, indikator) topishga imkon beradi.

Titrlash egrilarini, hisoblash, tuzish va tahlil etish

Kislota-asosli titrlash egrisini tuzishdan avval titrlashning turli lahzalari uchun, ya'ni *titrlashning turli nuqtalari:* dastlabki eritma (titrlashdan avvalgi holati), EN gacha, EN da va EN dan keyingi nuqtalarda titrlanuvchi eritmaning pH qiymatlari hisoblanadi.

Titrimetrik hisoblar ekvivalentlar qonuni asosida bajariladi.

Hisoblashlarda ionlar faolligi emas, balki konsentratsiyalari ishlatilgani sababli hisoblangan titrlash egrisi amaldagi titrlash egrisidan bir oz farq qilishi mumkin. Bundan tashqari, ayrim hollarda (masalan, bufer tizimlarda, tarkibiy qismlar konsentratsiyasi katta farq etgan hollarda) hisoblar soddalashtirilgan, shunday bo'lsada hisoblangan titrlash egrilari titrlash egrisidagi titrlash sakrashini to'g'ri aks ettiradi.

Kuchli kislotani kuchli asos bilan titrlash. Kuchli kislota ishqor bilan titrlanganda EN gacha titrlanuvchi eritmaning pH qiymati dastlabki kuchli kislotaning konsentratsiyasi bilan belgilanadi pH<7. EN da muhit neytral pH =7, EN dan keyin titrlanuvchi eritmaning pH qiymati kislota eritmasiga qo'shilgan ortiqcha ishqor konsentratsiyasi bilan belgilanadi, pH>7.

Titrlashning turli lahzalaridagi pH qiymatlarni hisoblaymiz.

Aytaylik bir negizli HA kislotani kuchli asos MOH bilan titrlanmoqda.

$$\underset{X}{HA} + MOH = \underset{T}{MA} + H_2O$$

Quyidagi belgilarni kiritamiz: $c'(X)$ – titrlanayotgan kislotaning boshlang'ich konsentratsiyasi: $c(X)$ titrlanuvchi eritmadagi kislotaning joriy (EN gacha bo'lgan) konsentratsiyasi: $c'(T)$ qo'shilgan titrantning konsentratsiyasi: $c(T)$ – EN dan keyingi eritmaga ortiqcha qo'shilgan

titrantning konsentratsiyasi: V(X) titrlanuvchi eritmaning boshlang'ich hajmi V(T) titrantning qo'shilgan hajmi.

EN gacha titrlanuvchi eritma pH qiymatini hisoblash. Boshlang'ich eritmaning pH qiymati pH =-lgc'(X)ga teng.Titrlash boshlang'ich ENgacha eritmaning pH qiymati quyidagicha hisoblanadi:

$$pH = - lgc(X)$$

Kislotaning joriy (ENgacha) konsentratsiyasi c(X)

$$c(X)= n(X)/ V$$

Bunda n(X) – eritmadagi kislotaning ekvivalent miqdori*, V– eritmaning hajmi V = V(X) + V (T) hajmlar yig'indisiga teng. Modomiki kislota va ishqor ekvivalent nisbatda reaksiyaga kirishar ekan, demak,

$$n(X)= C'(X)V(X)–C'(T)V(T)$$
$$c(X)= [C'(X)V(X)- C'(T) V(T)] / [V(X)+V(T)]$$
$$pH = -lg\{[C'(X)V(X)- C'(T)V(T)] / [V(X)+V(T)]\} \quad (3.11)$$

EN dagi pH ni hisoblash. Kuchli kislota kuchli asos bilan titrlanganda EN da muhit neytral, pH=7.

EN dan keyingi nuqtalarda pH ni hisoblash. EN dan keyin titrlanuvchi eritmaning pH qiymati stexiometrik nisbatdan ortiq qo'shilgan ishqor c(T) konsentratsiyasi bilan belgilanadi. pH + pOH= =14 ifodasini hisobga olib;

$$pH = 14 - pOH$$
$$pOH = –lgc(OH)=- lg\ c(T)$$

Yuqoridagi kabi:

$$c(T)= \{[C'(T)V(T) - c'(X)V(X)] / [V(X) + V(T)]\ \}$$

* Bu yerda va keyin ham «muayyan moddaning ekvivalentiga muofiq modda miqdori» iborasi o'rniga qisqaroq jumla «Ekvivalent miqdor» yoki «ekvivalentlar miqdori » iborasi qo'llaniladi.

$$pOH = -\lg \{[c'(T)V(T) - c'(X)V(X)] / [V(X) + V(T)]\}$$
$$pH = 14 + \lg \{[c'(T)V(T) - c'(X)V(X)] / [V(X) + V(T)]\}. \quad (3.12)$$

(3.11) va (3.12) formulalar asosida titrlashning turli lahzalariga tegishli eritmaning pH qiymatlari hisoblanadi, hisoblangan natijalar asosida pH–V(T) koordinatalarida titrlash egrisi chiziladi.

Konkret misolni ko'rib chiqamiz 0,1000 mol/dm³ konsentratsiyali 20,00 sm³ HCl eritmasini teng konsentratsiyali natriy gidroksid eritmasi bilan titrlash egrisini tuzamiz. (3.11) va (3.12) tenglamalarga ko'ra titrlashning turli lahzalari uchun eritmaning pH qiymatini hisoblaymiz.

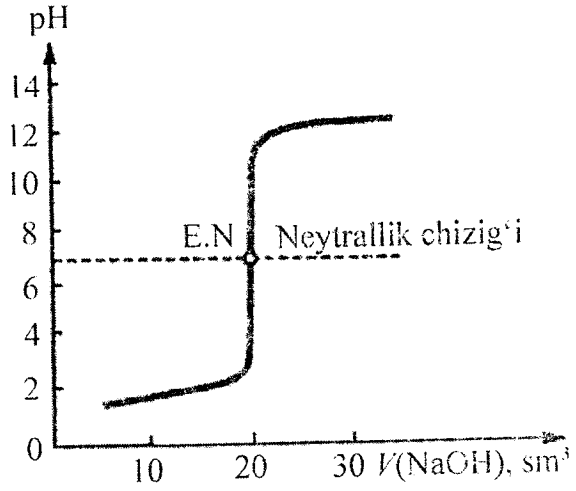
3.3- jadvalda hisoblangan natijalar keltirilgan.

3.3- jadval

HCl eritmasini NaOH eritmasi bilan titrlashning turli lahzalari uchun hisoblangan eritmaning pH qiymatlari

Qo'shilgan V(NaOH), sm³	V(HCl)+ +V(NaOH), sm³	c(HCl), mol/dm³	c(NaOH), mol/dm³	pH
0	20	0,1000	0	1
5	25	0,0600	0	1,22
10	30	0,0333	0	1.48
15	35	0,0143	0	1,84
19	39	0,00256	0	2,59
19,50	39,50	0,00127	0	2,90
19,90	39,90	$2{,}510^{-4}$	0	3,60
19,98	39,98	510^{-5}	0	4,30
20	40	10^{-7}	10^{-7}	7
20,02	40,02	0	510^{-5}	9,70
20,10	40,10	0	$2{,}510^{-4}$	10,40
20,50	40,50	0	0,001235	11,19
21	41	0	0,002439	11,39
25	45	0	0,01111	12,05
30	50	0	0,0200	12,30
35	55	0	0,0273	12,44

Hisoblangan natijalar asosida chizilgan titrlash egrisi 3.2- rasmda keltirilgan.



3.2-rasm. **20 sm³ 0,1000 mol/dm³ HCl eritmasini 0,1000 mol/dm³ NaOH eritmasi bilan titrlash egrisining hisoblangan tasviri.**

Kislota va ishqorning dastlabki konsentratsiyalari bir xil bo'lgani sababli titrlash egrisi deyarli simmetrik ko'rinishda. Titrlash egrisida EN yaqinida titrantning oz hajmi, ~19,5 sm³ dan 20,5 sm³ gacha qo'shilganda, eritmaning pH qiymati keskin ortishi ko'rinib turibdi. Shuning bilan pH qiymatining maksimal sakrashi NaOH hajmini ~19,90 – 20,10 sm³ ΔV=0,2 sm³ oralig'ida ro'y bermoqda. Titrlashda pH sakrashining umumiy qiymati pH≈3 dan boshlanib to pH=11,3 gacha davom etmoqda, ya'ni ΔpH=11,3-3=8,3 birlikni tashkil etgan.

EN da eritma neytral pH=7 muhitga ega. TSNni aniqlash uchun mazkur holatda quyidagi kislota-asosli indikatorlardan: metiloranj (pT=4), metil qizili (pT=5.5), brom-timol ko'ki (pT=7,0), fenolftalein (pT=9) va boshqa pT qiymati 3–11 oralig'ida bo'lgan indikatorlardan foydalanish mumkin. Aksariyat hollarda serob bo'lgan metiloranj va fenolftalein indikatorlari qo'llanadi.

Odatda, titrlash xatoligini kamaytirish maqsadida pT qiymati titrlash egrisining EN dagi pH qiymatiga yaqin bo'lgan indikator tanlanadi.

Bayon etilganidan ma'lum bo'ladiki, titrlashda pH sakrashi qanchalik katta bo'lsa, TSN aniqlash uchun, shunchalik ko'p turdagi indikatorlardan foydalanish mumkin.

Titrlashda pH sakrashining qiymati *titrlash saviyasiga,* ya'ni titrant va titrlanuvchi eritmalar konsentratsiyasiga bog'liq. Reagentlar konsentratsiyasi qancha kam bo'lsa, titrlash egrisida pH sakrashi ham shunchali kichik bo'ladi. Shuning uchun konsentratsiyasi 10^{-4} mol/dm^3 dan kichik bo'lgan eritmalar titrlanganda titrlashning pH sakrashi juda kichik bo'lgani, indikator tanlash mushkulligi, TSNni indikator usulida aniqlash imkonsiz bo'lgani sababli $C<1\cdot10^{-4}$ mol/dm^3 eritmalarni titrlash tavsiya etilmaydi.

Kuchli asosni kuchli kislota bilan titrlash. Kuchli asos kuchli kislota bilan, masalan NaOH eritmasi HCl eritmasi bilan titrlanganda, avvalgi bo'limda ko'rib o'tilgan jarayonlar sodir bo'ladi, faqat teskari yo'nalishda, ya'ni titrant qo'shilaborishi bilan eritmaning pH qiymati ortmaydi balki kamayaboradi.

Dastlabki kuchli asos eritmasi va titrlanuvchi eritmaning pH qiymati EN gacha eritmadagi ishqor konsentratsiyasi bilan belgilanadi va avvalgilarga o'xshash tenglamalar vositasida hisoblanadi.

Boshlang'ich eritma uchun pH=14-pOH= 14+lg c'(X)

Bu yerda c'(X) – kuchli asosning boshlang'ich konsentratsiyasi

EN gacha bo'lgan lahzalarda

$$pH=14+ \lg \{[c'(X)V(X)- c'(T) V(T)] / [V(X) + V(T)]\}$$

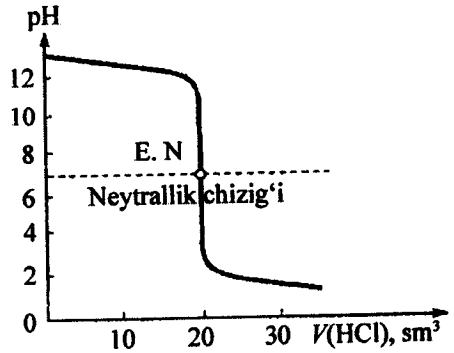
EN da eritmaning muhiti neytral pH=7.

EN dan keyin eritmaning pH qiymati stexiometrik nisbatdan ortiqcha qo'shilgan kuchli kislota bilan belgilanadi va quyidagicha hisoblanadi:

$$pH=- \lg c(T) =- \lg [c' (T)V(T) - c'(X)V(X)] / [V(X) + V(T)]$$

bunda c(T) eritmaga qo'shilgan kuchli kislota konsentratsiyasi.

3.3-rasmda misol tariqasida 0,1000 mol/dm^3 natriy gidroksid eritmasini 0,1000 mol/dm^3 vodorod xlorid eritmasi bilan titrlash egrisi ko'rsatilgan:



3.3-rasm. **20 sm³ 0,1000 mol/dm³ NaOHeritmasini 0,1000 mol/dm³ HCl bilan titrlash egrisining hisoblangan tasviri.**

Kuchsiz kislotani kuchli asos bilan titrlash. Kuchsiz kislota kuchli asos bilan, masalan, sirka kislota natriy gidroksid bilan titrlanganda

$$CH_3COOH+NaOH= CH_3COONa+H_2O$$

kuchsiz kislotaning tuzi, mazkur misolda, natriy atsetat hosil bo'ladi.

Shuning uchun EN gacha eritmada kuchsiz kislota va uning tuzidan tarkib topgan bufer tizim hosil bo'ladi. EN da kuchsiz kislotaning hammasi, anioni gidrolizlanuvchi kuchsiz kislotaning tuziga aylanadi:

$$CH_3COO^- + H_2O = CH_3COOH + OH^-.$$

Shuning uchun EN da eritmaning muhiti neytral emas, balki ishqoriy bo'ladi.

EN dan keyin eritmada kuchsiz kislota anioni gidrolizini pasaytiruvchi ishqorning ortiqcha miqdori paydo bo'ladi.

Soddalashtirish maqsadida kuchsiz kislota bir asosli va kuchli asos (ishqor)ni bir kislotali deb titrlashning turli lahzalari uchun eritma pH qiymatini hisoblaymiz. Hisoblarda, kuchli kislotani ishqor bilan titrlashda bayon etilgani kabi belgilashlardan foydalanamiz.

Dastlabki eritma pH ni hisoblash. Dastlabki eritma kuchsiz kislotaning eritmasi bo'lgani sababli uning pH qiymati quyidagicha hisoblanadi:

$$pH=0,5(pKa+pc_a),$$

bunda Ka – kuchsiz kislotaning dissotsiatsiya doimiysi, c_a- kuchsiz kislotaning boshlang'ich eritmadagi konsentratsiyasi.

Eritmaning EN-sigacha lahzalardagi pH ni hisoblash. Titrant qo'shila boshlag'ach EN gacha titrlanuvchi eritmada kuchsiz kislota va uning tuzi, ya'ni bufer tizim mavjud bo'ladi.Bunday bufer tizimlarni pH qiymati quyidagi formula asosida hisoblanadi

$$pH=pKa- lg(C_a/C_b)$$

bunda c_a va $c_b$mos ravishda, kuchsiz kislota (c_a) va uning tuzi yoki kislotani asosli shakli bo'lgan, anionning (c_b) konsentratsiyalari.

c_a va c_b larni hisoblash: titrlash jarayonida kuchsiz kislota va kuchli asos ekvivalent nisbatda reaksiyaga kirishgan bo'lib, ham $c_a=n_a/V$ va $c_b=n_b/V$, bunda n_a va n_b-kislota va uning tuzining ekvivalent miqdori, V – titrlanayotgan eritmaning umumiy hajmi V (X) va V(T) hajmlar yig'indisiga teng V = V(X) + V(T), demak,

$$n_a = c'(X)V(X) - c'(T)V(T) \; ; \; n_b = c'(T)V(T)$$
$$c_a = [c'(X)V(X) - c'(T)V(T)] / [V(X) + V(T)]$$
$$c_b = c'(T)V(T) / [V(X) + V(T)].$$

c_a va c_b qiymatlarni yuqorida keltirilgan tenglamaga qo'yib pH hisoblanadi:

$$pH = pKa - lg \{[c'(X)V(X) - c'(T)V(T)] / c'(T)V(T)\}. \quad (3.13)$$

Aytish joizki EN yaqinida titrlanmay qolgan kuchsiz kislota juda oz qolib, titrlanuvchi aralashmaning bufer xususiyati yo'qolgan lahzada va yana titrlash avvalida ham qo'shilgan ishqorning miqdori juda

oz, binobarin kuchsiz kislota tuzining konsentratsiyasi ham juda oz bo'lgani, aralashmaning bufer xususiyati ham shakllanib ulgurmagani sababli eritma pH ni (3.13) formula bo'yicha hisoblash to'g'ri natija bermasligini nazarda tutmoq kerak.

ENdagi pH ni hisoblash. EN da kuchsiz kislotaning barchasi reaksiyaga kirishib ekvivalent miqdorda kuchsiz kislotaning tuzi hosil bo'lgan va bu tuz anion bo'yicha gidrolizlanishi sababli EN da muhit neytral bo'lmaydi, balki ishqoriy bo'ladi:

$$pH=7+0{,}5(pK_a-pC_b),$$

bunda c_b – hosil bo'lgan tuzning konsentratsiyasi quyidagicha ifodalanishi muqarrar.

$$c_b= c'(X)V(X)/[V(X) + V(T)].$$

Binobarin,

$$pH =7+0{,}5 \{pKa + lg(c'(X)V(X)/[V(X)+V(T)])\}. \qquad (3.14)$$

ENdan keyingi pH ni hisoblash. EN dan o'tgach titrant qo'shilganda titrlanuvchi eritmada reaksiyadan ortgan titrant, ya'ni ishqorning muayyan miqdori va kuchsiz kislotaga ekvivalent miqdordagi tuz bo'ladi. Tuzning gidrolizi ishqor ta'sirida bosilgani sababli tuz miqdori eritmaning pH qiymatiga deyarli ta'sir etmaydi. Shuning uchun eritmaning pH qiymati ortiqcha qo'shilgan ishqor c(T) konsentratsiyasi bilan belgilanadi (kuchli kislotani kuchli asos bilan titrlangan kabi)

Modomiki,

$$pH + pOH =14$$

ekan, demak,

$$pH=14 -pOH;\ pOH= - lgc(OH) = -lqc(T)$$

$$c(T) = [c'(T)V(T)-c'(X)V(X)]/[V(X)+V(T)],$$

$$pOH = -\lg\{[c'(T)V(T)-c'(X)V(X)]/[V(X)+V(T)]\},$$
$$pH = 14+\lg\{[c'(T)V(T)-c'(X)V(X)]/[V(X)+V(T)]\}.$$

So'nggi formula (3.12) formulaga aynan o'xshashi muqarrar.

Konkret misolni ko'rib chiqamiz. 20.00 sm^3 0,1000 mol/dm^3 konsentratsiyali sirka kislotasi eritmasini teng konsentratsiyali ishqor eritmasi bilan titrlanmoqda. Kislotaning pKa= 4,76. Titrlash egrisini tuzish lozim.

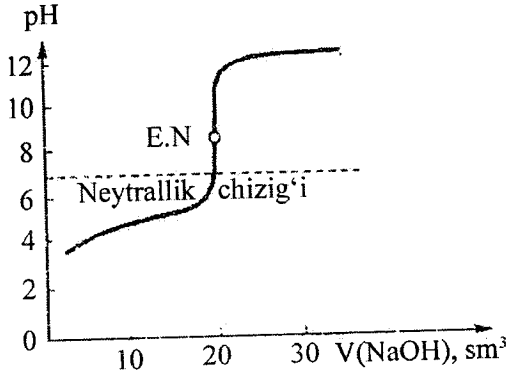
Yuqoridagi (3.13)–(3.14) formulalar asosida titrlashning turli lahzalari uchun eritma pH ni hisoblaymiz. Hisoblangan natijalar 3.4-jadvalda keltirilgan.

3.4-jadval

CH_3COOH eritmasini NaOH eritmasi bilan titrlashning turli lahzalaridagi eritma pH qiymatini hisoblash natijalari

Qo'shilgan V(NaOH), sm^3	V(CH_3COOH)+ +V(NaOH), sm^3	c(CH_3COOH), mol/dm^3	c(NaOH), mol/dm^3	pH
0	20	0,1000	0	2,88
5	25	0,0600	0	4,28
10	30	0,0333	0	4,76
15	35	0,0143	0	5,24
19	39	0,00256	0	6,04
19,50	39,50	0,00127	0	6,35
19,90	39,90	$2,5\cdot10^{-4}$	0	7,06
19,98	39,98	$5\cdot10^{-5}$	0	7,76
20	40	0	0	8,73
20,02	40,02	0	$5\cdot10^{-5}$	9,70
20,10	40,10	0	$2,5\cdot10^{-4}$	10,40
20,50	40.50	0	0,001235	11,19
21	41	0	0,0022439	11,39
25	45	0	0,01111	12,05
30	50	0	0,0200	12,30
35	55	0	0,0273	12,44

Mazkur natijalar asosida chizilgan titrlash egrisi 3.4-rasmda keltirilgan.



3.4-rasm. **20 sm³ 0,1000 mol/dm³ CH_3COOH eritmasini 0,1000 mol/dm³ NaOH eritmasi bilan titrlash egrisini hisoblangan tasviri.**

Yuqorida ta'kidlanganidek, 3.4- jadvaldagi (3.13) formula asosida EN yaqinidagi bufer aralashma uchun hisoblangan pH qiymatlar, kuchsiz kislota konsentratsiyasi juda oz bo'lganda bufer xususiyat yo'qolishi sababli, yetarli to'g'ri emas. Xuddi shunday titrlash avvalida qo'shilgan titrant juda ozligi, binobarin kuchsiz kislota tuzidan juda oz hosil bo'lgani uchun bufer xususiyat zaifligidan (3.13) tenglamadan faqat taqribiy natija olinishi mumkin.

3.4-rasmdagi sirka kislotani ishqor bilan titrlash egrisini tahlil etib quyidagi xulosalarga kelish mumkin.

EN da muhit ishqoriy pH= 8,73

Kuchsiz kislotani ishqor bilan titrlash egrisining pH sakrashi kuchli kislotani ishqor bilan titrlash egrisining pH sakrashidan kichik va 3.4-rasmda tasvirlangandek pH~6,5 bilan pH~11,3 oralig'ida $\Delta pH=11,3-6,5=4,8$ birlikni tashkil etadi. Binobarin TSNni aniqlash uchun pT qiymati ko'rsatilgan pH oralig'ida bo'lgan indikator tanlanmog'i kerak. Bunday indikatorlarga bromtimol ko'ki (pT=7,0) fenolftalein (pT=9) kiradi. Ammo metiloranjni mazkur titrlashda qo'llab bo'lmaydi, chunki uning pT=4 qiymati titrlash egrisidagi pH sakrashi chegarasidan tashqarida.

Kuchli kislotani ishqor bilan titrlangani kabi, pH qiymatini

sakrashi titrlash saviyasiga bog'liq. Kuchsiz kislota va ishqor dastlabki konsentratsiyalari qancha yuqori bo'lsa, pH sakrashi ham shunchalik katta bo'ladi. Kuchsiz kislotaning konsentratsiyasi 10^{-2} mol/dm^3 dan kam bo'lganda pH sakrashi kichrayib sezilarsiz bo'lib qoladi. Bunday sharoitda titrlash tavsiya etilmaydi.

Bundan tashqari, pH hisoblanadigan yuqoridagi formulalardan ma'lum bo'lishicha pH ning sakrashiga kuchsiz kislotaning dissotsiatsiya doimiysi ham ta'sir etadi: K_a qiymati qancha katta (pK_a qanchali kichik) bo'lsa titrlashda pHning sakrashi shunchalik katta bo'ladi. Titrlanuvchi kislota qanchalik kuchsiz bo'lsa, titrlash egrisidagi pH sakrashi shunchalik sezilarsiz bo'laboradi.

$pK_a > 5$-6 bo'lgan juda kuchsiz kislota titrlanganda titrlash egrisida pH ning sakrashi deyarli sezilmaydi. EN ni aniqlash uchun kislota-asosli indikator qo'llash imkoni qolmaydi. Masalan, birinchi bosqich bo'yicha dissotsiatsiya ko'rsatkichi pKa=9,15 bo'lgan ortoborat kislotani titrlab bo'lmaydi.

Kuchsiz asosni kuchli kislota bilan titrlash. Kuchsiz asosning dastlabki eritmasi ishqoriy pH>7 muhitga ega. Unga kuchli kislota titranti qo'shilganda kuchsiz asos kationidan tarkib topgan tuz hosil bo'ladi. Masalan, kuchsiz asos-ammiak bo'lsa, HCl eritmasidan qo'shilganda ammoniy xloridi hosil bo'ladi:

$$NH_3 \cdot H_2O + HCl \rightarrow NH_4Cl + H_2O$$

Titrlash boshlangach, eritmada kuchsiz asos bilan uning kationidan hosil bo'lgan tuz birgalikda mavjud bo'lgani sababli eritma bufer xususiyatga ega bo'ladi (bufer eritma hosil bo'ladi).

EN da eritmada kuchsiz asos kationidan hosil bo'lgan tuz bo'lib, uning gidrolizi EN dagi muhitni belgilaydi.

ENdan keyin, eritmada titrlash reaksiyasidan ortgan kuchli kislota tuzning gidrolizini to'xtatadi.

Mazkur titrlashni turli lahzalariga mansub pH qiymatlarni avvalgi bo'limlarda qo'llangan belgilarni saqlagan holda hisoblaymiz.

Boshlang'ich eritma pH qiymatini hisoblash. Boshlang'ich eritma-kuchsiz asos uning pH qiymati quyidagi tenglamaga muofiq hisoblanad:

$$pH = 14 - 0{,}5(pK_b + pc_b)$$

bunda K_b – kuchsiz asosning dissotsiatsiya doimiysi c_b – uning konsentratsiyasi $c_b = c'(X)$.

EN gacha eritmaning pH qiymatlarini hisoblash. Kuchli kislota titranti qo'shilaboshlangach, titrlanuvchi eritmada kuchsiz asos kationidan hosil bo'lgan tuz bilan birga titrlanmay qolgan kuchsiz asos ham mavjud bo'lib, yuqorida ko'rsatilgandek, eritma bufer tizimiga aylanib qoladi. Bunday (kuchsiz asos va uning tuzidan hosil bo'lgan) bufer eritmaning pH qiymati quyidagi formula asosida hisoblanadi:

$$pH = 14 - pK_b + \lg(c_b/c_a),$$

bunda c_b va c_a kuchsiz asos va undan hosil bo'lgan tuzning lioniy ioni konsentratsiyasi. Binobarin:

$$c_b = n_b/V, \quad c_a = n_a/V,$$

bunda n_b va n_a kuchsiz asosning va eritmada hosil bo'lgan tuzning ekvivalent miqdori, V – eritmaning hajmi $V = V(X) + V(T)$.

U holda

$$n_b = c'(X)V(X) - c'(T)V(T),\ n_a = c'(T)V(T),$$
$$c_b = [c'(X)V(X) - c'(T)V(T)]/[V(X)+V(T)],$$
$$c_a = c'(T)V(T)/[V(X)+V(T)].$$

c_b va c_a ifodalarni yuqoridagi tenglamaga qo'yib, ENgacha bo'lgan nuqtalarda eritma pH ni hisoblash tenglamasini chiqaramiz:

$$pH = 14 - pK_b + \lg\{[c'(X)V(X) - c'(T)V(T)]/c'(T)V(T)\}. \quad (3.15)$$

(3.15) formula bo'yicha titrlashni boshlang'ich va so'nggi, ya'ni ENga yaqin nuqtalar uchun hisoblangan pH qiymati juda ham to'g'ri va aniq bo'lmaydi.

Titrlashning boshida kuchli kislotaning juda oz miqdori

qo'shilganda, eritmaning bufer xususiyati samarali bo'lmaydi. EN yaqinida kuchsiz asosning juda oz miqdori qolgani uchun eritma bufer xususiyatini yo'qotadi.(3.15) formula kuchsiz asos va undan hosil bo'lgan tuz konsentratsiyalari o'zaro keskin farq etmagan hollardagina to'g'ri natija beradi.

EN dagi eritma pH qiymatini hisoblash. EN da kuchsiz asos qo'shilgan kuchli kislota bilan to'liq reaksiyaga kirishib bo'lgan. Eritmada faqat kuchsiz asos kationidan hosil bo'lgan tuz bo'lib, u gidrolizlanadi.

Kuchsiz asos kationi gidrolizlanganda eritmaning pH qiymati quyidagi formula asosida hisoblanadi:

$$pH = 7 - 0{,}5\ (pK_b + \lg c_a)$$

bunda c_a hosil bo'lgan tuz konsentratsiyasi, u esa:

$$c_a = c'(X)V(X)/[V(X)+V(T)]$$

Unda pH ni hisoblash uchun(3.16) formulasi kelib chiqadi:

$$pH = 7 - 0{,}5\ \{pK_b + \lg(c'(X)V(X)/[V(X)+V(T)])\}. \qquad (3.16)$$

EN dan keyingi nuqtalarda pH ni hisoblash. EN dan keyingi nuqtalarda (lahzalarda) eritmaning pH qiymati ortiqcha titrant - kuchli kislota c(T) konsentratsiyasi bilan belgilanadi. Kuchli kislota ishtirokida hosil bo'lgan tuz gidrolizi to'xtaydi va eritmaning pH muhitiga deyarli ta'sir etmaydi. Shuning uchun bunday sharoitda eritmaning pH qiymati (3.17) tenglama asosida hisoblanadi:

$$pH = -\lg c(T) = -\lg \{[c'(T)V(T) - c'(X)V(X)]/[V(X)+V(T)]\}. \qquad (3.17)$$

Oddiy bir misolni ko'rib chiqamiz. 20 sm^3, 0,1000 mol/dm^3 konsentratsiyali ammiak xuddi shunday konsentratsiyali HCl eritmasi bilan titrlandi. Ammiakning dissotsiatsiya doimiysini ko'rsatkichi $pK_b = 4{,}76$.

Titrlash egrisini tuzish uchun yuqorida keltirilgan formulalar asosida titrlanuvchi eritma uchun titrlashning turli lahzalaridagi pH qiymatlarni hisoblaymiz.

Hisob natijalari 3.5-jadvalda keltirilgan. 3.5-jadvaldagi natijalar asosida chizilgan titrlash egrisi 3.5-rasmda keltirilgan.

3.5-jadval

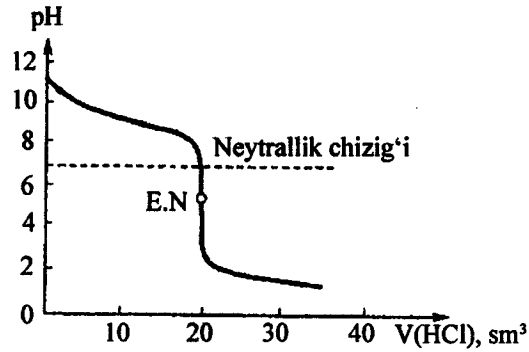
Ammiak eritmasini HCl eritmasi bilan titrlashning turli lahzalaridagi eritma pH qiymatini hisoblash natijalari

Qo'shilgan V(HCl), sm^3	$V(NH_3)$+ +V(HCl), sm^3	$c(NH_3)$, mol/dm^3	c(HCl), mol/dm^3	pH
0	20	0,1000	0	11,12
5	25	0,0600	0	9,72
10	30	0,0333	0	9,24
15	35	0,0143	0	8,76
19	39	0,00256	0	7,96
19,50	39,50	0,00127	0	7,65
19,90	39,90	$2{,}510^{-4}$	0	6,94
19,98	39,98	510^{-5}	0	6,24
20	40	0	0	5,27
20,02	40,02	0	510^{-5}	4,30
20,10	40,10	0	$2{,}510^{-4}$	3,60
20,50	40,50	0	0,001235	2,81
21	41	0	0,0022439	2,61
25	45	0	0,01111	1,95
30	50	0	0,0200	1,70
35	55	0	0,0273	1,56

* Darslikning I jild 126- betida bayon etilganidek, tuz tarkibidagi asos kationi (NH_4^+ asosning kislota shakli bo'lgani sababli, uning konsentratsiyasini c_a kabi belgilash joiz.

Titrlash egrisining ENsi pH=5,27 kuchsiz kislotali muhitda. Titrlashning pH sakrashi pH~7,5 bilan pH~3 orasida, ya'ni ΔpH=7,5-3=4. TSN ni aniqlash uchun pT qiymati titrlashning pH sakrashi (pH=7,5-pH=3) oralig'iga to'g'ri kelgan indikatorlardan foydalanish mumkin. Bu talabga metiloranj (pH=4) metil qizili (pH=5,5) va

ba'zi boshqa indikatorlar javob beradi. Ammo fenolftaleinni –pT=9, titrlashning pH sakrashi oralig'idan tashqarida o'z rangini o'zgartirgani sababli mazkur titrlashda qo'llab bo'lmaydi.



3.5-rasm. **20 sm³ 0,1000 mol/dm³ ammiak eritmasini 0,1000 mol/dm³ HCl eritmasi bilan titrlash egrisining hisoblangan tasviri.**

Ko'p asosli kislotalar, kislotalar aralashmasi, ko'p negizli asoslarni titrlash.

Ko'p asosli kislotalar, masalan sulfit H_2SO_3, ortofosfat H_3PO_4 va boshqalar, ketma-ket bosqichli dissotsilanadi. Birinchi bosqich kislotaviy dissotsiatsiya doimiysining qiymati ikkinchi bosqichnikiga nisbatan katta bo'ladi. Birinchi bosqich dissotsiatsiyasi keyingi bosqich dissotsiatsiyalarni pasaytiradi. Shuning uchun ko'p negizli kislota eritmasi kuchli asos (ishqor) bilan titrlanganda, avvalo birinchi bosqichdan, so'ngra ikkinchi bosqichdan hosil bo'lgan vodorod ionlari titrlanadi. Shunga binoan titrlash egrisida dissotsiatsiyaning har bir bosqichiga mansub pH sakrashlari kuzatilishi mumkin.

pH sakrashlarini titrlash egrisida bir-biridan ajralib, yaqqol ko'rinishi kislotaning bosqichli dissotsiatsiya doimiylari K_a va titrlanuvchi eritmadagi kislotaning konsentratsiyasiga bog'liq.

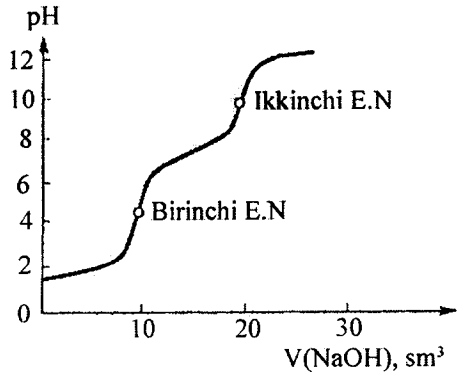
Agar K_a qiymati juda kichik (pK_a>5–6) bo'lsa, titrlash egrisidagi tegishli pH sakrashi sezirlarli va aniq bo'lmasdan tegishli konsentratsiyada (titrlash saviyasida) pH sakrashi yelkasifat chiziq ko'rinishida bo'lib, ba'zan umuman sezilmasligi ham mumkin.

Shuning uchun tegishli indikatorni tanlash qiyin, bosqichlar bo'yicha alohida titrlash maqsadga muvofiq emas.

$K_a c_a \geq 10^{-8}$ sharti (bunda c_a eritmadagi kislotaning konsentratsiyasi) bajarilganda titrlash egrisida pH sakrashi kuzatiladi deyish mumkin. Ammo bu qoida har doim ham kuzatilmaydi.

Agar kislotaning bosqichli dissotsiatsiya doimiylari o'zaro, kamida 4 tartibga, ya'ni 10 000 marta farq qilsa, titrlash egrisida tegishli pH sakrashlar alohida ajralib ko'rinadi. Agar pKa lar farqi 4 tartibdan kichik bo'lsa, titrlash egrisidagi pH sakrashlari eritmaning konsentratsiyasi katta bo'lgan taqdirda ham bir-biridan ajralmay o'zaro qo'shilib ketadi. Masalan, ikki asosli vino (uzum) kislotasi uchun $pK_1=3,02$, $pK_2=4,54$ farq $\Delta pK=4,54-3,02=1,52<4$. Shuning uchun uzum kislotasini titrlash egrisida bitta pH sakrashi kuzatiladi va uni faqat ikki asosli kislota sifatida pH=6,54 bo'lguncha fenol qizili yoki neytral qizili indikatorlarni qo'llab titrlash mumkin.

3.6- va 3.7- rasmlarda misol tariqasida sulfit va ortofosfat kislotalarni natriy gidroksid eritmasi bilan titrlash egrilari tasvirlangan.



3.6-rasm. **10 sm³ 0,1000 mol/dm³ ikki asosli sulfit kislota H_2SO_3 eritmasini 0,1000 mol/dm³ konsentratsiyali ishqor eritmasi bilan titrlash egrisining hisoblangan tasviri.**

Sulfit kislota H_2SO_3 ning xona haroratidagi bosqichli dissotsiatsiya doimiylari $K_1=1,4\cdot10^{-2}$ ($pK_1=1,85$) $K_2=6,2\cdot10^{-8}$($pK_2=7,20$) farqi

$\Delta pK=pK_2-pK_1=7,20-1,85=5,35>4$. Shuning uchun sulfit kislota eritmasini natriy gidroksid eritmasi bilan titrlash saviyasi talabidagi konsentratsiyalarda titrlanganda, titrlash egrisidagi kislota dissotsiatsiyasining ikkala bosqichiga tegishli pH sakrashlari yaxshi ajralgan holda alohida namoyon bo'ladi va kislotani dissotsiatsiyaning ikkala bosqichi bo'yicha alohida ikki va bir asosli kislota kabi titrlash mumkin. Birinchi pH sakrashi quyidagi reaksiyaga

$$NaOH+H_2SO_3= NaHSO_3 +H_2O$$

Ikkinchi pH sakrashi –

$$NaOH+NaHSO_3=Na_2SO_3+H_2O$$

reaksiyalariga mansub.

Uch asosli fosfat kislota eritmasining titrlash egrisini batafsil ko'rib chiqamiz.

Uch asosli fosfat kislotasining titrlash egrisi. Bu kislotaning bosqichli dissotsiatsiya doimiylari $K_1=7,1\cdot10^{-3}(pK_1=2,15)$ $K_2=6,2\cdot10^{-8}$ $(pK_2=7,21)$.

$K_3=5,0\cdot10^{-13}(pK_3=-12,30)$. Dissotsiatsiya doimiylari orasidagi farq tegishli pH sakrashlarini bir-biridan ajralishi uchun kifoya etadi. Ammo K_2 va K_3 qiymatlari shunchalik kichikki, talab etilgan titrlash saviyasida ham ikkinchi titrlash pH sakrashi aniq ravshan ajralmaydi, uchinchi titrlash pH sakrashi esa umuman ko'rinmaydi (3.7-rasm).

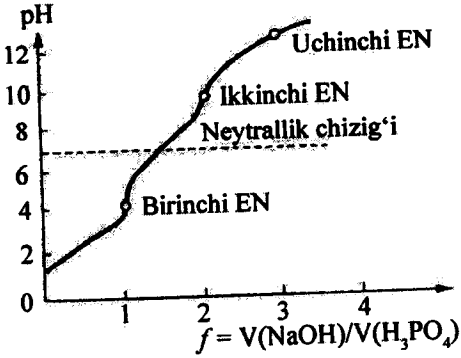
Shuning uchun fosfat kislota bir asosli (metiloranj indikatori vositasida) yoki ikki asosli kislota (fenolftalein indikatori vositasida) sifatida titrlanishi mumkin. Uch xil ekvivalent nuqta quyidagi reaksiyalarga mansub.

$NaOH+H_3PO_4= NaH_2PO_4 +H_2O$ titrlashdagi birinchi sakrash

$NaOH+NaH_2PO_4= Na_2HPO_4 +H_2O$ titrlashdagi ikkinchi sakrash

$NaOH+Na_2HPO_4=Na_3PO_4+H_2O$ titrlashning pH sakrashi sezilmaydi

H_3PO_4 eritmasini NaOH eritmasi bilan titrlash jarayonining turli lahzalari uchun eritma pH qiymatini hisoblash.



3.7 rasm. **0,1000 mol/dm³ ekvimolar konsentratsiyali ortofosfat kislota eritmasining 0,1000 mol/dm³ molar konsentratsiyali ishqor eritmasi bilan titrlash egrisi F- titrlanish darajasi.**

Bu yerda va keyin ham avvalgidek belgilar qo'llangan shu bilan birga X=H_3PO_4, T= NaOH.

Dastlabki eritmaning pH qiymati. Dastlabki eritmaning (titrlashdan avvalgi) pH qiymati birinchi bosqich dissotsiatsiyasi natijasida hosil bo'lgan vodorod ioni konsentratsiyasi bilan belgilanadi. Ikkinchi va uchinchi bosqich dissotsiatsiyalari kamligi sababli ularni eritmadagi vodorod ionlari konsentratsiyasiga qo'shgan xissasini e'tiborga olmaslik mumkin. Shunga binoan eritmaning pH qiymatini kuchsiz kislotalarga mansub formula bilan hisoblaymiz:

$$pH=0,5\ (pK_1 - lgc)$$

bunda c=c(X) ortofosfat kislotaning dastlabki konsentratsiyasi.

Birinchi ekvivalent nuqtagacha bo'lgan lahzalarning pH qiymatini hisoblash.

Eritmada NaH_2PO_4 tuzi va birinchi bosqichda titrlanmay qolgan H_3PO_4 mavjud. Eritmada H_3PO_4+NaH_2PO_4 aralashmasi bo'lib, ortofosfat kislota birinchi bosqichi bo'yicha o'rta kuchli kislotalar toifasiga kirsa ham buferlik xossasini namoyon etishi mumkin. Bunday bufer aralashmaning pH qiymati

$$pH = pK_1 - lg(c_a/c_b)$$

formula asosida hisoblanadi bu yerda

$$c_a = c\ (H_3PO_4)\ c_b = c\ (NaH_2PO_4)$$

Bir asosli kuchsiz kislotani kuchli asos bilan titrlangani kabi.

$$pH = pK_1 - lg\{[\ c'\ (X)V(X) - c'(T)V(T)]/\ c'(T)V(T)\}$$

Birinchi ekvivalent nuqtada eritmaning pH qiymatini hisoblash. Birinchi EN da ortofosfat kislotaning barchasi birinchi bosqich bo'yicha titrlanib bo'lgan va eritmada NaH_2PO_4 tuzi mavjud. Bu tuzning anioni amfolit xossaga ega, ya'ni o'zidan proton ajratishi

$$H_2PO_4^- + H_2O = HPO_4^{2-} + H_3O$$

yoki biriktirishi mumkin:

$$H_2PO_4^- + H_3O^+ = H_3PO_4 + H_2O$$

Bunday holat uchun eritmaning taqribiy pH qiymati quyidagicha hisoblanadi:

$$pH = (pK_1 + pK_2)/2.$$

Mazkur ifoda to'g'riligini quyidagicha isbotlash mumkin.

Yuqorida amfolit ionning protolitik muvozanati uchun yozilgan ikkita tenglamadan ma'lumki, birinchi reaksiyada hosil bo'layotgan vodorod ionlarining miqdori, HPO_4^{2-} anionlariga teng bo'lib, uning bir qismi, ikkinchi reaksiyada H_2PO_4 anioni bilan birikib kislotaning neytral H_3PO_4 molekulasini hosil qiladi. Shuning uchun

$$[H_3O^+] = [HPO_4^{2-}] - [H_3PO_4]$$

$[HPO_4^{2-}]$ va $[H_3PO_4]$ muvozanat konsentratsiyalarini ortofosfat kislotasining birinchi va ikkinchi bosqich dissotsiatsiya doimiylaridan topish mumkin:

$$K_1=[H_3O^+][H_2PO_4^-]/[H_3PO_4] \text{ va } K_2=[H_3O^+][HPO_4^{2-}]/[H_3PO_4]$$

Bu muvozanat konsentratsiyalar $[H_3O^+]$ ni hisoblash formulasiga qo'yib

$$[H_3O^+]=K_2[H_2PO_4^-]/[H_3O^+]-[H_3O^+][H_2PO_4^-]/K_1$$

Tenglamaning ikkala tamonini $[H_3O^+]$ ga ko'paytirib

$$[H_3O^+]^2=K_1\cdot K_2\,[H_2PO_4^-]/(K_1+[H_2PO_4^-])$$

Titrlash odatdagi $[H_2PO_4]\sim10^{-1}$ mol/dm^3 konsentratsiyada olib boriladi.

Modomiki

$$[H_2PO_4^-]\approx10^{-1}\geq K_1=7{,}1\cdot10^{-3}.$$

Taqriban

$$K_1+[H_2PO_4^-]\approx[H_2PO_4^-].$$

U holda

$$[H_3O^+]^2=K_1K_2,\ [H_3O^+]=\sqrt{K_1\cdot K_2},$$
$$-\lg[H_3O^+]=(-\lg K_1-\lg K_2)/2,$$
$$pH=(pK_1+pK_2)/2=(2{,}15+7{,}21)/2=4{,}68.$$

Birinchi ekvivalent nuqtada pH=4,68 ekanligi ana shunday isbotlandi.

Eritmaning birinchi va ikkinchi EN lar orasidagi pH qiymatlarini hisoblash.

Birinchi ekvivalent nuqtadan keyin ikkinchi bosqich bo'yicha titrlash boshlanadi va to ikkinchi ENgacha eritmada $H_2PO_4^-$ kuchsiz

kislota va uning tuzi $NaHPO_4^-$, ya'ni bufer aralashma mavjud bo'ladi. Eritmaning taqribiy pH qiymati bufer aralashma uchun xos bo'lgan tenglama asosida hisoblanadi:

$$pH=pK_2-lg(c_a / c_b)$$

bunda endi c_a=c $(H_2PO_4^-)$ c_b=c $(NaHPO_4^-)$. U holda eritmaning pH qiymati quyidagi tenglikda hisoblanadi:

$$pH=pK_2-lg\{[c'(X)V(X)-c'(T)V_1(T)]/ c'(T)V_1(T)\}$$

bunda $V_1(T)$ birinchi EN dan keyin eritmaga qo'shilgan titrant (NaOH) eritmasining hajmi.

Eritmaning ikkinchi EN da pH qiymatini hisoblash.

Ikkinchi ekvivalent nuqtada ortofosfat kislota ikkinchi bosqich bo'yicha titrlab bo'lingan. Eritmada kislotaning ikkita vodorod ioni metall ioniga almashgan natriy gidrofosfat Na_2HPO_4 tuzi mavjud. Bu tuzning HPO_4^{2-} anioni ham, uning kislota doimiysi K_3 juda kichik (pK_a=12,30) bo'lsada amfolit xususiyatiga ega. Shuning uchun, yuqorida birinchi EN uchun ko'rilganidek, eritmaning ikkinchi EN dagi pH qiymati quyidagicha hisoblanadi:

$$pH=(pK_2+pK_3)/2=(7,21+12,30)/2\approx9,755.$$

Eritmaning ikkinchi va uchinchi ekvivalent nuqtalar orasidagi pH-qiymatlairni hisoblash. Ikkinchi EN dan keyin uchinchi ENgacha HPO_4^{2-} anionlari ishqor bilan fosfat PO_4^{3-} anionigacha titrlanadi. Eritmada juda kuchsiz kislota HPO_4^{2-} va uning PO_4^{3-} anionlari mavjud bo'lib, ular bufer aralashmani tashkil etadi. Eritmaning pH qiymati ma'lum formula asosida hisoblanadi:

$$pH=pK_3-lg(c_a / c_b)$$

bunda

$$c_a= c\ (HPO_4^{2-})=[c'(X)V(X)-c'(T)V_2\ (T)]/[V(X)+V(T)].$$
$$c_b= c\ (PO_4^{3-})= c'\ (T)V_2(T)/[V(X)+V(T)].$$

$V_2(T)$ ikkinchi EN dan keyin qo'shilgan titrant (ishqor eritmasining) hajmi.

Eritmaning uchinchi ekvivalent nuqtadagi pH qiymatini hisoblash.

Uchala bosqich bo'yicha ortofosfat kislotasining barchasi titrlab bo'lingach nazariy jihatdan eritmada faqat PO_4^{3-} anionlari bo'lishi kerak. Ammo bu ion kuchli (taqriban 30%) gidrolizga uchragani sababli

$$PO_4^{3-}+H_2O = HPO_4^{-2} + OH^-$$

aslida eritmaning tarkibida HPO_4^{2-}; va PO_4^{3-} anionlar aralashmasi mavjud bo'ladi. Shuning uchun eritmaning pH qiymati kuchsiz bir asosli kislota anioni gidroliziga oid formula bo'yicha hisoblanadi:

$$pH=7+0,5(pK_3+ \lg c_b),$$

bunda c_b – ortofosfat anionining nazariy konsentratsiyasi

$$c_b=c(Na_3PO_4)=c'(X)V(X)/[V(X)+V(T)$$

Uchinchi ekvivalent nuqtadan keyingi eritma. Uchinchi EN dan keyin eritmaning pH qiymati ikki xil omil, ortofosfat ionining gidrolizi va shu gidrolizni to'xtatuvchi ortiqcha qo'shilgan titrant ishqorning miqdori bilan belgilanadi. Eritmaning uchinchi EN dan keyingi holatlardagi pH qiymati, ko'rsatilgan omillarni hisobga olgan holda hisoblanadi. Ammo titrlash egrisining mazkur sohasi titrlash egrisida uchinchi sakrama sezilmagani va ortofosfat kislotasini uch asosli kislota sifatida titrlab bo'lmasligi sababli, amaliy ahamiyatga ega emas.

Ortofosfat kislotasini ishqor bilan titrlash egrisini hisoblar natijasida chizilgan tasviri 3.7-rasmda ko'rsatilgan. Qabul qilingan farazlar va soddalashtirishlar sababli (jiddiy bo'lmasada) haqiqiy titrlash egrisidan bir oz farq qiladi.

3.7-rasmdagi titrlash egrisida pH sakrashi 3.1- jadvaldagi indikatorlarni pT ko'rsatgichlari bilan solishtirib, birinchi bosqichda

metiloranj (pT=4), bromkrezol yashili (pT=4,5) indikatorlarini qo'llash mumkin.

Ikkinchi bosqich bo'yicha titrlashni fenolftalein (pT=9), timolftalein (pT=10) timol ko'ki (pT=8,5) kabi indikatorlar ishtirokida bajarish mumkin.

Kislotalar aralashmasini titrlash. Har biri suvli eritmada to'liq dissotsilanuvchi kuchli kislotalar aralashmasi kuchli asos bilan titrlanganda titrlash egrisida bitta umumiy titrlash pH sakrashi hosil bo'ladi. Binobarin kuchli kislotalar yig'indisi kabi titrlanadi.

Kuchsiz va kuchli kislotalar aralashmasi kuchli asos bilan bosqichli titrlanadi. Kuchli kislota kuchsiz kislota dissotsiatsiyasini bostiradi. Shuning uchun avval kuchli kislota titrlanadi.

Ikki xil kuchsiz kislota yoki o'rtacha kuchli kislotalar aralashmasi ularni pKa qiymatlari kamida 4 birlikka farq qilgan holda (ko'p asosli kislotalardagi kabi) alohida titrlanishi mumkin.

Ko'p kislotali asoslarni titrlash. Ko'p kislotali asoslar aralashmasi kuchli kislota bilan bosqichli titrlanadi. Titrlash saviyasi yetarli hollarda, bosqichli dissotsiatsiya doimiylarining pK_b qiymatlari kamida 4 birlikga farq etsa, titrlash egrisida pH sakrashi xuddi ko'p asosli kislotani kuchli asos bilan titrlangani kabi ajralib ko'rinadi.

Masalan, ikki kislotali asos, qo'rg'oshin gidroksidining $Pb(OH)_2$ xona haroratidagi birinchi va ikkinchi bosqich dissotsiatsiya doimiylari mos ravishda $9{,}55 \cdot 10^{-4}$ ($pKb_1=3{,}02$) va $3{,}0 \cdot 10^{-8}$ ($pKb_2=7{,}52$) pK_b qiymatlarining farqi pKb=7,52-3,02=4,50 to'rtdan sal katta bo'lsada qo'rg'oshin gidroksidini kuchli kislota bilan titrlash egrisida ikkala titrlash sakramasini ajralishi uchun kifoya etadi. Ammo Kb_2 qiymati kichik bo'lgani uchun titrlash egrisidagi ikkinchi pH sakrashi aniq-ravshan sezilmaydi.

Kuchsiz kislota tuzlarini titrlash. Anionlari vodorod ionlarini biriktirib oluvchi Brensted asoslari bo'lgan kuchsiz kislota tuzlari kuchli kislota bilan titrlanganda titrlash egrisida pH sakrashini namoyon etadi.

Masalan, natriy karbonat Na_2CO_3 - kuchsiz karbonat kislotasining tuzi. Mazkur kislotaning CO_3^{2-} va HCO_3^- anionlari yetarli darajada kuchli asosdir, ularning lgKb qiymatlari mos ravishda 10,30 va 6,34.

Shuning uchun ular kuchli kislota bilan titrlanadi. Natriy karbonat eritmasini HCl eritmasi bilan titrlash egrisida ikkita pH sakrashi aniq-ravshan ajralib ko'rinadi. Ularning birinchisi quyidagi reaksiyaga tegishli,

$$HCl + Na_2CO_3 = NaCl + NaHCO_3$$

ikkinchi esa,

$$HCl + NaHCO_3 = NaCl + H_2CO_3 = NaCl + CO_2 + H_2O$$

Natriy karbonat eritmasini xlorid kislota eritmasi bilan titrlash egrisi.

Titrant – kuchli bir negizli kislota bo'lsin, uning molar konsentratsiyasi bilan molar ekvivalent konsentratsiyasi bir xil.

Barcha belgilashlar yuqorida qabul qilingani kabi ma'nolarga ega.

Boshlang'ich eritmaning titrlashdan avvalgi pH qiymati.

Natriy karbonat suvli eritmalarda kuchli elektrolitlar kabi to'liq ionlashgan holda bo'ladi:

$$Na_2CO_3 \rightarrow 2Na^+ + CO_3^{2-}$$

Hosil bo'lgan karbonat ion kuchsiz kislotaning anioni sifatida suvli eritmada gidrolizlanadi:

$$CO_3^{2-} + H_2O = HCO_3^- + OH^-$$
$$HCO_3^- + H_2O = H_2CO_3 + OH^-$$

Gidrolizning ikkinchi bosqichi birinchi bosqichdagi gidroliz bilan bostirilgan, chunki HCO_3^- kislota ($pK_2=10,32$) H_2CO_3 kislotaga nisbatan ($pK_1=6,35$) to'rt tartibga kuchsiz. Shuning uchun ikkinchi gidrolitik bosqichni eritmaning pH qiymatiga ta'sirini hisobga olmasa ham bo'ladi.

Binobarin eritmaning pH qiymatini kuchsiz bir asosli HCO_3^- kislotaning CO_3^{2-} anioni gidroliziga doir ma'lum formula asosida hisoblanadi:

$$pH = 7+0,5(pK_2+lgc)=7+0,5(10,32+lgC),$$

bunda C – natriy karbonat eritmasining dastlabki konsentratsiyasi.

Eritmani birinchi ekvivalent nuqtagacha bo'lgan pH qiymatlarini hisoblash. Na_2CO_3 ning bir qismi $NaHCO_3$ gacha titrlangan, shuning uchun eritmada $NaHCO_3$ (kuchsiz bir asosli kislota)+ Na_2CO_3 (kuchsiz kislota tuzi) aralashmasidan iborat bufer tizim hosil bo'ladi. Bunday bufer aralashmaning pH qiymati ma'lum formula asosida hisoblanadi:

$$pH=pK_2-lg(c_a/c_b).$$

Bunda c_a = $c(NaHCO_3)$, c_b = $c(Na_2CO_3)$ bufer aralashmadagi konsentratsiyalar. Tabiiyki

$$c_a = c'(T)V(T)/[V(X)+V(T)]$$
$$c_b = [c'(X)V(X)-c'(T)V(T)]/[V(X)+V(T)]$$

Eritmaning birinchi ekvivalent nuqtadagi pH qiymatini hisoblash. Eritmada natriy bikarbonat tuzi mavjud bo'lib, undagi gidrokarbonat HCO_3^- anioni proton ajratish yoki uni biriktirib olishga ham qodir bo'lgan amfolit:

$$HCO_3^- + H_2O = CO_3^{2-} + H_3O^+$$
$$HCO_3^- + H_3O^+ = H_2CO_3 + H_2O$$

Mazkur amfolit eritmaning pH qiymati quyidagicha hisoblanadi:

$$pH=0,5(pK_1+pK_2)=0,5(6,35+10,32)=8,34.$$

Haqiqatan ham birinchi reaksiyada ajralayotgan vodorod ionlari ikkinchi reaksiyada birikishga sarf bo'ladi. Ikkala reaksiyada qatnashayotgan vodorod ionlarining miqdori karbonatlari va karbonat kislota miqdoriga teng bo'lgani uchun:

$$[H_3O^+]=[CO_3^{2-}]-[H_2CO_3]$$

vodorod ionlari konsentratsiyasi karbonat anioni va karbonat kislotasi konsentratsiyalari ayirmasiga teng. Karbonat kislotaning dissotsiatsiya doimiylari K_1 va K_2 ifodalaridan $[CO_3^{2-}]$ va $[H_2CO_3]$ konsentratsiyalarini topamiz:

$$H_2CO_3+H_2O=H_3O^++HCO_3^-$$
$$HCO_3^-+H_2O=H_3O^++CO_3^{2-}$$
$$[CO_3^{2-}]=K_2\,[HCO_3^-]/[H_3O^+]$$
$$K_1=[H_3O^+]\,[HCO_3^-]/[H_2CO_3]$$
$$K_2=[H_3O^+]\,[CO_3^{2-}]/[HCO_3^-]$$
$$[H_2CO_3]=[H_3O^+]\,[HCO_3^-]/K_1$$

$[CO_3^{2-}]$ va $[H_2CO_3]$ uchun topilgan qiymatlarni yuqoridagi $[H_3O^+]$ ifodasiga qo'yib ixchamlashtirilganda

$$[H_3O^+]^2=K_1K_2\,[HCO_3^-]/(K_1+[HCO_3^-]\,]$$

$K_1=4.5\cdot10^{-7}$ qiymati $[HCO_3^-]$ konsentratsiyasidan ancha kamligini va gidrokarbonat - ion konsentratsiyasi taqriban natriy karbonatning dastlabki konsentratsiyasiga tengligi (taqriban 10^{-1}–10^{-2})ni hisobga olib $K_1+[HCO_3^-]\approx[HCO_3^-]$ deb qabul qilish mumkin unda:

$$[H_3O^+]^2=K_1\cdot K_2,\quad \lg[H_3O^+]=0{,}5\,(\lg K_1+\lg K_2),\quad pH=0{,}5(pK_1+pK_2)$$

chiqarilgan so'nggi ifoda eritmaning birinchi EN dagi pH qiymatini hisoblash uchun yuqorida keltirilgan formulani aynan o'zidir.

Birinchi EN dan ikkinchi ENgacha bo'lgan nuqtalarda eritmaning pH qiymatini hisoblash. Birinchi EN dan keyin eritmada H_2CO_3 (kuchsiz kislota) + $NaHCO_3$ (kislotaning titrlanmay qolgan tuzi)dan tarkib topgan bufer aralashma hosil bo'ladi. Mazkur bufer aralashmaning pH qiymati ma'lum formula bo'yicha hisoblanadi:

$$pH=pK_1-\lg(c_a/c_b)$$

bunda $c_a=c\,(H_2CO_3)$, $c_b=c\,(NaHCO_3)$, $pK_1=6{,}35$.

Hosil bo'lgan karbonat kislota va titrlanmay qolgan natriy bikarbonatning konsentratsiyalari quyidagicha hisoblanadi:

$$c_a = [c'(T)V(T) - c'(X)V(X)]/[V(X)+V(T)],$$
$$c_b = [2c'(X)V(X) - c'(T)V(T)]/[V(X)+V(T)].$$

Titrlanuvchi eritmaning ikkinchi ekvivalent nuqtadagi pH qiymatini hisoblash.

Ikkinchi EN da natriy karbonat karbonat kislotagacha H_2CO_3 to'liq titrlangan. Bu kislota kuchsiz bir asosli kislota kabi dissotsilanadi. Karbonat kislotasining ikkinchi bosqichdagi dissotsiatsiyasi birinchi bosqich kislotali dissotsiatsiya mahsuloti bilan bostirilgani sababli ikkinchi bosqich dissotsiatsiyasini hisobga olmasa ham bo'ladi.

Kuchsiz bir assosli kislota eritmasining pH qiymati quyidagicha hisoblanadi:

$$pH = 0{,}5(pK_1 - \lg c_a)$$

Bunda $pK_1 = 6.35$ $c_a = c(H_2CO_3) = c'(X)V(X)/V(X)+V(T)$

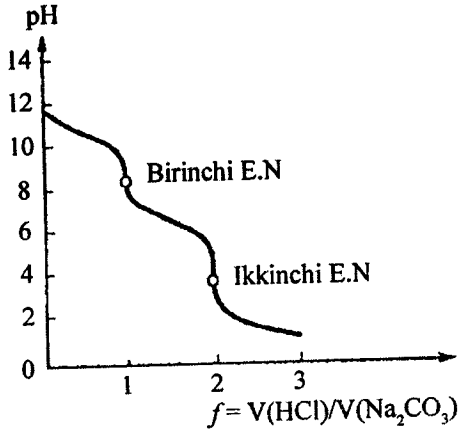
Ikkinchi ekvivalent nuqtadan keyin titrlanuvchi eritmaning pH qiymatini hisoblash. Eritmaning pH qiymati ortiqcha qo'shilgan kuchli kislota konsentratsiyasi bilan belgilanadi. Binobarin

$$pH = -\lg c = -\lg([c'(T)V(T) - 2c'(X)V(X)]/[V(X)+V(T)])$$

Dastlabki shart-sharoitlarni (natriy karbonatning dastlabki konsentratsiyasi c(X) va hajmi V(X), titratning konsentratsiyasi c(T) va titratning qo'shilgan hajmini bilgan holda titrlashning turli lahzalaridagi pH qiymatlarini keltirilgan formulalar asosida hisoblab, titrlash egrisini chizish mumkin.

3.8-rasmda natriy karbonatning 0,1000 mol/dm^3 konsentratsiyali eritmasini HCl ning ekvimolar eritmasi bilan titrlash egrisi tasvirlangan.

3.8-rasmdagi titrlash egrisidan ma'lum bo'lishicha, birinchi ENni qayd etish uchun fenolftalen pT=9, ikkinchi EN uchun esa metiloranj pT=4 indikatorlaridan foydalanish joiz, chunki mazkur indikatorlarning rang o'zgarish pH oraliqlari mos ravishda birinchi va ikkinchi pH sakrashlariga mos keladi.



3.8-rasm. **Ekvivalent molar konts. 0,1 mol/dm³ Na_2CO_3 eritmasini 0,1 mol/dm³ HCl eritmasi bilan titrlash egrisini hisoblangan tasviri (f – titrlanish darajasi).**

3.8.4. Titrlash jarayonida pH sakrashiga ta'sir etuvchi omillar

Kislota-asosli titrlashda pH sakrashi qanchalik katta bo'lsa, EN yaqinida eritmaning xossasi shunchalik keskin o'zgaradi va TSN ni aniqlash uchun turli indikatorlardan foydalanish mumkin. Shuning uchun kislota-asosli titrlash imkon qadar kattaroq pH sakrashini ta'minlaydigan sharoitda bajariladi.

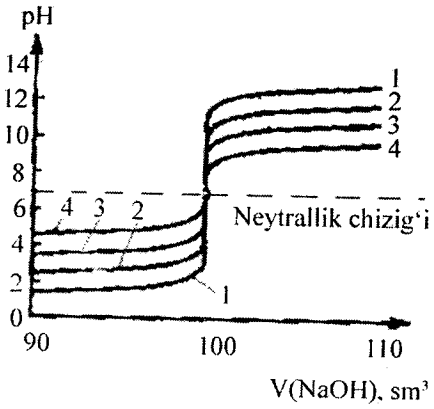
Titrlash egrisidagi pH sakrashiga quyidagi omillar: titrlanuvchi eritma va titrant konsentratsiyalari (titrlash saviyasi), titrlanuvchi kislota va asoslarni tavsiflovchi dissotsiatsiya doimiylari, harorat va eritmada begona moddalar mavjudligi ta'sir etadi.

Odatda, kislota-asosli titrlash titrlanuvchi modda va titrant eritmalari ekvivalent molar konsentratsiyalari teng yoki bir-biriga yaqin bo'lgan holatda bajariladi. Bu tadbir boshlang'ich eritmalarni tayyorlash va titrlash jarayonini amalga oshirishga qulay, natijani hisoblashni esa osonlashtiradi.

Titrlanuvchi modda va titrant eritmalarining konsentratsiyalari qanchalik yuqori bo'lsa, kislota- asosli titrlash egrisidagi pH sakrashi shunchalik katta bo'ladi.

3.9-rasmda turli konsentratsiyadagi (1; 0,1; 0,01; 0,001 mol/dm^3) HCl eritmalarini teng konsentratsiyali NaOH eritmasi bilan titrlash egrilari tasvirlangan. Eritmalar konsentratsiyasi kamaygan sari titrlash egrisidagi pH sakrashi ham kamayaboradi.

Eritmaning konsentratsiyasi, mol/dm^3	**pH sakrashi, ΔpH**
1	~10,7-3,3=7,4
0,1	~9,7-4,3=5,4
0,01	~8,7-5,3=3,4
0,001	~7,7-6,3=1,4



3.9-rasm. **100 sm^3 HCl eritmalarini NaOH eritmalari bilan turli boshlang'ich konsentratsiyalarda titrlangandagi hisoblangan titrlash egrilarining tasvirlari:**
1) 1 mol/dm^3; 2) 0,1 mol/dm^3; 3) 0,01 mol/dm^3; 4) 0,001 mol/dm^3.

Konsentratsiya 0,001 mol/dm^3 bo'lganda pH sakrashi juda kamayib qolgan. Shuning uchun kuchli kislota kuchli asoslar bilan titrlanganda konsentratsiyaning 0,001 mol/dm^3 dan kam bo'lishi maqsadga muofiq emas.

Xuddi shu sababga ko'ra kuchsiz kislota va asoslarning konsentratsiyalari 0,01 mol/dm³ dan kichik bo'lgan eritmalarini titrlash tavsiya etilmaydi.

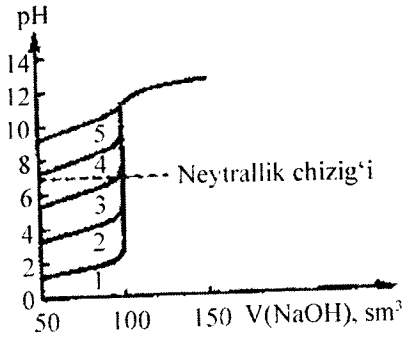
Titrlashni konsentrik eritmalarda bajargan ma'qul degan fikr tug'iladi. Ammo eritmalarning konsentratsiyalari ortganda titrant va titrlanuvchi eritma hajmlarini o'lchashdagi xatoliklari, EN yaqinida yo'qotiladigan bir tomchi hisobiga titrlash xatoligi ortadi.

Shuning uchun titrlash pH sakrashining yetarli katta qiymatini ta'minlovchi, titrlash xatoligini kamaytiradigan konsentratsiyalar tanlanadi. Har bir alohida tahlil uslubi ishlab chiqilganda ana shu talablar hisobga olinadi.

Kuchsiz kislota yoki kuchsiz asosning dissotsiatsiya doimiysi qancha katta bo'lsa, titrlash egrisida pH sakrashi ham shuncha katta bo'ladi.

Dissotsiatsiya darajasining ko'rsatgichi pK 5–6 dan katta, juda kuchsiz kislota va asoslar titrlanganda pT qiymati ENning pH qiymatiga to'liq mos keladigan indikator amalda tanlab bo'lmasligi sababli o'ta kuchsiz kislota va asoslarni titrlash maqsadga muvofiq emas.

3.10-rasmda misol tariqasida turli kuchga ega bo'lgan kuchsiz kislotalarni titrlash egrilari tasvirlangan.



3.10-rasm. **Dissotsiatsiya doimiysi ko'rsatgichi quyidagicha bo'lgan:** 1) pK=1; 2) pK= 3; 3) pK=5; 4) pK=7; 5) pK=9; bir asosli kislotalar 0,1 mol/dm³ eritmalarini ishqor bilan titrlash egrilarini hisoblangan tasviri.

3.10-rasmda tasvirlanganidek, pK=9 bo'lganda titrlash egrisida pH sakrashi sezilmagan; pK=7 bo'lganda pH sakrashi kichik va atigi pH=2 birlikcha o'zgarmoqda; pK=5 bo'lganda pH sakrashi 4 birlik va pK - bundan kichik bo'lgan kislotalarda titrlashni pH sakrashi yetarli darajada katta.

Haroratning o'zgarishi kuchsiz kislota va asoslarning dissotsiatsiya doimiysini o'zgartiradi, binobarin titrlashning pH sakrashiga ham ta'sir etadi. Harorat ortganda suvning ion ko'paytmasi (harorat 18 dan 100°C ortganda 100 marta) ortadi bu titrlashning pH sakrashini bir oz kamaytiradi va eritma pH qiymatini kichikroq tomoniga siljitadi. Shuning uchun titrlash jarayonida eritmani isitmasdan xona haroratida titrlangani maqbul.

Titrlash uchun begona moddalar bo'lmagan toza eritmalar ishlatilishi lozim.

Eritma ion kuchining ortishi dissotsiatsiya doimiysining konsentratsion qiymatiga bir oz ta'sir etadi. Aksariyat titrimetrik usullarda qo'llanadigan konsentratsiyalar eritma ion kuchining o'zgarishiga va pH sakrashiga deyarli ta'sir etmaydi.

3.8.5. Kislota-asosli titrlashning xatoliklari

Har qanday tahlilda, jumladan kislota-asosli titrlash tahlilida, ham olingan natijada muayyan xatolik bo'ladi, ya'ni aniqlanuvchi tarkibiy qismning miqdoriy tahlilida topilgan qiymat uning haqiqiy qiymatidan bir oz farq qiladi. Bu xatolar tasodifiy yoki tizimli bo'lib, turli tabiatga ega.

A. Eritmaning hajmi noaniq o'lchanishi sababli kelib chiqqan xatoliklar.

Titrlash uchun tahlil etiluvchi eritmaning alikvota hajmi byuretka yoki pipetka bilan o'lchab olinadi. Eritma byuretkada o'lchab olinganda, hajm ikki marta eritma olinishidan avval va keyin o'lchanadi. Oddiy laboratoriya byuretkalarida bunday o'lchashlarning har biridagi xatolik taqriban ± (0,01–0,02) sm^3 ni tashkil etadi. O'lchab olingan eritmaning hajmi V bo'lsa, hajmni o'lchashdagi maksimal tasodifiy xatolik E (foizda) quyidagicha hisoblanadi:

$$\varepsilon = \pm v \cdot 100\% / V, \qquad (3.18)$$

bunda v=0,02+0,02=0,04 sm^3. Titrlash uchun olinadigan hajm V=20 sm^3 bo'lganda, byuretkada o'lchangan hajmning xatoligi

$$\varepsilon = \pm 0{,}04 \cdot 100\%/20 = 0{,}2\%.$$

Titrlash uchun olingan hajmni oshirib ε qiymatini kamaytirish mumkin. Masalan, agar V=50 sm^3 bo'lsa (3.18) ifodaga binoan quyidagicha bo'ladi:

$$\varepsilon = \pm 0{,}04 \cdot 100\%50 = 0{,}08\%.$$

Aksincha titrlash uchun olinadigan hajm kamaytirilganda, hajmni o'lchashdagi xatolik ortadi. Masalan, byuretkadan atigi V=2 sm^3 eritma o'lchab olinganda

$$\varepsilon = \pm 0{,}04 \cdot 100\%/2 = 2\%$$

sezilarli xatolik kelib chiqadi.

Shu sababdan, titrlash uchun kamida 20–30 sm^3 eritma o'lchab olingani maqbul.

Eritma darajali pipetkada o'lchansa, hajm odatda (har doim emas) bir marta o'lchanadi. Shuning uchun hajmni o'lchash xatoligi ikki marta kamayadi. Ba'zi hollarda darajali pipetkada olingan eritma hajmi pipetkaning yuqori va quyi belgisiga ko'ra o'lchanadi. Bunday o'lchashdagi hajmiy xatolik byuretkadagi kabi bo'ladi.

Titrlash jarayonida sarflangan eritmaning hajmi ham byuretkada o'lchanadi. Shuning uchun titrlash uchun sarflangan titrant hajmining xatoligi ham (3.18) formula bilan hisoblanadi.

Titrlashning oxirida, odatda, ortiqcha bir tomchi titrant eritmasi qo'shilishi natijasida eritma bir oz ENsidan o'tkazib titrlangan bo'ladi. Byuretkadan qo'shilgan bir tomchining hajmi, odatda, (har doim bo'lmasa ham) 0,05 sm^3 ga teng. Bunday holatda titrantni ortiqcha sarflanishidan kelib chiqgan xatolik:

$$\varepsilon_i = 0.05 \cdot 100\% / V,$$

V =20 sm^3 eritmani titrlash uchun sarflangan titrant hajmini o'lchashdagi xatolik:

$$\varepsilon_i = 0{,}05 \cdot 100\%/20 = 0{,}25\%$$

Hajmni o'lchashdagi xatolar yig'indisi

$$\varepsilon + \varepsilon_i = (0{,}04+0{,}05) \cdot 100\%/20 = 0{,}45\%.$$

Titrlashda ortiqcha sarflangan titrant hajmiy xatoligini sarflangan titrant hajmidan ortiqcha tushgan tomchi hajmini ayirib bartaraf etish mumkin.

Eritma hajmini noaniq o'lchanishidan kelib chiqadigan xatolar faqat kislota-asosli titrlash uchun emas, balki boshqa titrimetrik usullarga ham tegishlidir.

B. Kislota-asosli titrlashning indikator xatoliklari.

Indikator xatoliklari kislota-asosli titrlashning tizimli xatoliklariga mansub. Bu xatolik eritmaning EN dagi pH qiymatini TSN dagi indikatorning pT qiymatiga mos kelmasligidan kelib chiqadi.

Titrlashning EN dagi pH qiymatga pT qiymati aynan teng bo'lgan kislota-asos indikatorni amalda tanlab bo'lmaydi. Shuning uchun indikator o'z rangini TSN da EN dan avval yoki keyin o'zgartiradi. Agar indikatorning rangi EN dan avval o'zgarsa, TSNda aniqlanuvchi moddaning muayyan qismi titrlanmay qolgan, binobarin eritmani ENga yetmay titrlash tugallangan bo'ladi. Agar indikatorning rangi EN dan keyin o'zgarsa, TSNda titrantning muayyan ortiqcha miqdori qo'shilgan bo'lib, eritma EN dan o'tkazib titrlangan bo'ladi. Shu sababdan sarflangan titrant hajmi EN dagi stexiometrik hajmdan biroz ortiq yoki kam bo'ladi. Indikatorning pT qiymati va titrlanuvchi eritmaning EN dagi pH qiymati orasidagi farq qanchalik katta bo'lsa, titrlashning indikator xatoligi ham shunchalik katta bo'lishi tabiiy hol. Odatda, indikator xatoligini 0,2% dan oshirmaydigan tadbirlar ko'riladi. Bu tadbir tegishli indikatorni to'g'ri tanlashdan iborat.

Ba'zan indikator xatoligini soddalashtirib titrlash xatoligi deb ataladi va quyidagicha ta'riflanadi. *Titrant yoki tegishli titrlanuvchi moddaning amalda topilgan miqdorlarini ekvivalent nuqtaga tegishli miqdoridan farqi titrlash xatoligi deyiladi.*

Titrlash xatoligining mazkur ta'rifi universal (har tomonlama), ya'ni faqat kislota-asosli titrlash uchun emas, balki barcha titrimetrik usullarga ham mansub.

Kislota-asosli titrlashning indikator xatolari *vodorod (proton), gidroksid, kislota va asos (avvallari asos xatoligini, ishqor xatoligi deb nomlanar edi) xatoliklariga bo'linadi.*

Vodorod (proton) xatoligi $X_{H_3O^+}$. Mazkur xatolik TSNda kuchli kislotani biroz chala titrlanishi yoki asos eritmasini kuchli kislota eritmasi bilan o'tkazib titrlanishi natijasida titrlanuvchi eritmada ortiqcha vodorod ionlari mavjudligidan kelib chiqadi. Birinchi holda *xatolik manfiy, ikkinchisida musbat xatolik bo'ladi.*

TSN sidagi ortiqcha vodorod ionlarini ekvivalent miqdorini a' va kuchli kislotaning titrlanuvchi eritmadagi umumiy ekvivalent miqdorini a orqali bilgilasak vodorod xatolikning foiz miqdori quyidagicha ifodalanadi:

$$X_{H_3O^+} = \pm a' \cdot 100\%/a$$

Tabiiyki, $a'=c(H_3O^+)V$ *va* $a=c(a)V(a)$, bunda (V) umumiy hajm $V=V(a)+V(b)$; $V(a)$ $V(b)$ mos ravishda kislota va asos hajmlari; c(a) kislotaning dastlabki konsentratsiyasi. TSN sida:

$$pH=-lgc(H_3O^+)=pT; \quad c(H_3O^+)=10^{-pT}$$

bo'lgani uchun (bunda pT indikatorning titrlash ko'rsatkichi)

$$X_{H_3O} = \pm 10^{-pT}[V(a)+V(b)] \cdot 100\%/c(a)V(a). \qquad (3.19)$$

Gidroksid xatoligi X_{OH^-}. Bunday xatolik kuchli asosni kislota bilan chala titrlanishi *(manfiy xatolik)* yoki kislota eritmasini ishqor (kuchli asos) bilan o'tkazib titrlash *(musbat xatolik)* natijasida titrlanuvchi

eritmaning TSNsida ortiqcha gidroksil ionlari OH^- mavjudligidan kelib chiqadi:

$$X_{OH^-} = \pm b' \cdot 100\%/b,$$

bunda, b' – TSNsidagi ortiqcha gidroksil ionlarining ekvivalent miqdori va (b) eritmadagi kuchli asosning umumiy ekvivalent miqdori.

Yuqorida bayon etilgandek fikrlab quyidagini yozish mumkin:

$$b'=c(OH^-)V, \quad b=c(b)V(b).$$

Bunda, c(b) kuchli asosning boshlang'ich konsentratsiyasi; V=V(a)+V(b)

Yuqoridagi kabi

$$-\lg c(OH^-)=pOH=14-pH=14-pT$$

pH=pT bo'lgani uchun $c(OH^-)=10^{-(14-pT)}$ oxirida

$$X_{OH^-} = \pm 10^{-(14-pT)}[V(a)+V(b)] \cdot 100\%/c(b)V(b). \qquad (3.20)$$

Kislota xatoligi X_a, bunday xatolik TSN sida eritmada titrlanmay qolgan *kuchsiz kislota* mavjudligidan kelib chiqadi:

$$X_a = n' \cdot 100\%/n$$

bunda n' – titrlanmay qolgan kuchsiz HA kislotaning miqdori n – titrlanuvchi eritmadagi HA – kuchsiz kislotaning boshlang'ich umumiy miqdori.

Kuchsiz kislota HA eritmada

$$HA+H_2O=H_3O^++A^-$$

kabi dissotsilanadi va uning dissotsiatsiya doimiysi K_a quyidagicha

$$K_a=[H_3O^+][A^-]/[HA]$$

Bu ifodani $[HA]/[A^-]=[H_3O^+]\,K_a$ shakida yozish mumkin $K_a=10^{-pKa}$ va TSN sida $-\lg[H_3O^+] = pH = pT$ ekanligi hisobga olinsa, $[H_3O^+] = 10^{-pT}$ quyidagi ifoda kelib chiqadi:

$$[HA]/[A]=10^{-pT}/10^{-pKa}=10^{pKa-pT}.$$

TSNda titrlanmay qolgan kuchsiz kislotaning miqdori $n'=[HA]V$; kislotaning boshlang'ich umumiy miqdori $n=([HA]+[A^-])V$, bunda V eritmaning hajmi. Bu qiymatlarni X_a ga qo'ysak, quyidagi ifoda hosil bo'ladi:

$$X_a = [HA]\cdot 100\%/([HA]+[A^-])$$

Mazkur ifodaning surat va maxrajini $[A^-]$ ga bo'lamiz:

$$X_a=([HA]/[A^-])\cdot 100\%/[([HA]/[A])+1]$$

Bu ifodaga yuqorida ko'rsatilgan $[HA]/[A^-]$ qiymatini qo'yib quyidagi oxirgi ifodani hosil qilamiz:

$$X_a=10^{pKa-pT}\cdot 100\%/(10^{pKa-pT}+1) \qquad (3.21)$$

$10^{pKa-pT}\leq 1$ (taqriban 10^{-4} va undan kichik) bo'lganda 3.21- ifoda maxrajidagi qo'shiluvchi hadlardan birinchisini hisobga olmaslik mumkin. *Bunday holatda* kislota xatoligini hisoblashning taqribiy formulasi kelib chiqadi:

$$X_a=10^{pKa-pT}\cdot 100\%.$$

Soddalashtirilgan hisoblarda shu formula qo'llanadi.

Asos xatosi X_b. TSNda titrlanmay qolgan *kuchsiz asosning* foiz miqdori asos xatosi deyiladi:

$$X_b = n_b'\cdot 100\%/n_b$$

Bunda n_b' va n_b mos ravishda titrlanmay qolgan kuchsiz asos va eritmadagi kuchsiz asosning (B) boshlang'ich umumiy miqdori.

Kuchsiz asos eritmada quyidagicha ionlashadi:

$$B+H_2O=BH^++OH^-$$

Dissotsiatsiya doimiysi

$$K_b=[BH^+][OH^-]/[B]$$

Bundan $[B]/[BH^+]=[OH^-]/K_b \cdot pK_b=-lgKb$ bo'lgani uchun, tabiiyki $K_b=10^{-pK_b}$ TSN sida $[OH^-]$ konsentratsiyasini hisoblaymiz:

$$-lg[OH^-]=pOH=14-pH=14-pT$$

bo'lgani uchun (TSN sida eritmaning pH qiymati indikatorning pT qiymatiga pH=pT teng) demak $[OH^-]=10^{pT-14}$.

Shuning uchun

$$[B]/[BH^+]=10^{pT-14}/10^{-pKb}=10^{pKb+rT-14}.$$

Tabiiyki, $n'_b=[B] \cdot V$ va $n_b=([B]+[BH^+]) \cdot V$. Bu qiymatlarni X_b ifodasiga qo'yib

$$X_b=[B] \cdot 100\%/([B]+[BH^+]).$$

Hosil bo'lgan kasrning surat va maxrajini $[BH^+]$ ga bo'linsa

$$X_b=([B]/[BH^+]) \cdot 100\%/[([B]/[BH^+])+1]$$

hosil bo'ladi. Bu ifodaga $[B]/[BH^+]=10^{pK_b+pT-14}$ qiymatini qo'yilsa, oxirgi ko'rinishdagi ifoda kelib chiqadi:

$$X_b=10^{pK_b+pT-14} \cdot 100\%/(10^{pKb+pT-14}+1) \qquad (3.22)$$

(3.22) formula bilan asos nisbiy xatoligi hisoblanadi. $10^{pKb+pT-14}<<1$ (taqriban 10^{-4} yoki undan kichik) bo'lganda, (3.22) ifoda maxrajidagi birinchi qo'shiluvchini hisobga olmaslik mumkin, natijada asos xatoligi taqribiy qiymatini hisoblash ifodasi hosil bo'ladi:

$$X_b = 10^{pKb+pT-14} \cdot 100\%.$$

Ba'zi soddalashtirilgan hisoblarda shu tenglamadan foydalaniladi.

Indikator xatoligini hisoblashga doir misollar 3-bob so'ngida 3.8.7- bo'limda keltirilgan.

D. Kislota-asosli titrlash xatoligini boshqa manbalari

Eritmadagi indikator kislota-asosli xossaga ega bo'lib, titrant bilan ta'sirlashadi va buning uchun titrantning muayyan miqdori sarf bo'ladi. Eritmaga qo'shilgan indikator miqdori qanchalik ko'p bo'lsa, u bilan ta'sirlashiv uchun shunchalik ko'p titrant sarflanadi. Binobarin eritmaga, TSN sini ishonchli qayd etishga kifoya etadigan, indikatorning minimal miqdori qo'shilmog'i lozim.

Bundan tashqari, indikator konsentratsiyasi ko'proq o'zgartirilganda indikator rangi o'zgaradigan pH qiymatlar ham o'zgaradi va *konsentratsion indikator xatolik* kelib chiqishiga sabab bo'ladi.

Bu kabi xatolarni hisobga olish uchun puch tajriba o'tkaziladi. Buning uchun tahlil etiluvchi eritma hajmiga teng suvga tekshiriluvchi eritmaga qo'shilgan miqdorda indikator qo'shib titrlanadi. Puch tajriba uchun sarflangan titrant hajmi tahlil etilayotgan eritmani titrlash uchun sarflangan titrant hajmidan ayriladi.

Titrlash jarayonida eritmaning ion kuchining o'zgarishi faollik koeffitsiyentini o'zgartiradi va muvozanat doimiysi konsentratsion qiymatini o'zgartirib, indikator pT qiymatini ENga nisbatan u yoki bu tomonga siljitishi mumkin. Buning natijasida *tuz xatoligi* kelib chiqadi.

Masalan, eritmaning ion kuchi 0,0025 dan 0,5 gacha o'zgarganda indikatorning rang o'zgarish oralig'i (*tuz tuzatmasi*) pH birliklarida quyidagicha o'zgaradi:

Metiloranj uchun –0,02 dan –0,04 gacha;

Fenolftalein uchun –0,21 dan +0,18 gacha;

Bromkrezol ko'ki uchun –0,16 dan +0,21 gacha;

Bromtimol ko'ki uchun –0,28 dan +0,14 gacha.

Metil qizili uchun o'zgarmaydi.

Ko'p qo'llanadigan indikatorlarning tuz tuzatmalarini analitik ma'lumotnomalardan topish mumkin.

Indikatorning tuz tuzatmasi tahlil etiluvchi eritmaning TSN dagi ion kuchiga ega bo'lgan nazorat eritmasini titrlab aniqlanadi.

3.8.6. Kislota-asosli titrlash usullarining qo'llanishi

Suvli muhitda kislota-asosli titrlash kislota-asos xossasiga ega bo'lgan anorganik va organik moddalar miqdorini aniqlashda keng qo'llanadi. Bu usulda kuchli va kuchsiz kislota va asoslar, tarkibida kuchsiz kislota anioni va kuchsiz asos kationi tutgan nordon va asosli tuzlar miqdori aniqlanadi.

Kislota-asosli xossasi bo'lmagan modda miqdorini ham mazkur xossaga ega moddaga aylantirib kislota-asosli usulda titrlab aniqlash mumkin.

Kislotalarni, ishqorlarni, ammoniy tuzlaridagi ammiakni, organik va anorganik birikmalardagi azotni, borni, aralashmadagi ishqor va karbonatlarni, suvning vaqtinchalik qattiqligini (suv qaynatilganda yo'qoluvchi bikarbonatlar yig'indisini), ko'pchilik dori preparatlardagi farmakologik faol moddalarni aniqlash uchun ko'plab titrlash uslublari ishlab chiqilgan.

Ba'zi misollarni ko'rib chiqamiz.

Ma'lumki, ishqoriy eritmalar havodagi CO_2 gazini o'ziga yutib karbonatlar hosil qiladi. Shuning uchun ishqor eritmasida ko'pincha karbonatlar mavjud bo'ladi. Ishqor va karbonatlar aralashmasidagi ishqor va karbonat tuzlarining miqdori ikki bosqichda HCl standart eritmasi bilan bevosita titrlab aniqlanadi. Titrlashning har bir bosqichi uchun o'ziga mos fenolftalein (pT=9) va metiloranj (pT=4) indikatorlari qo'llanadi.

Avval barcha ishqor va karbonatlar bikarbonatgacha (fenolftalein indikatorning rangi o'chib ketguncha) titrlanadi:

$$HCl+NaOH=NaCl+H_2O$$
$$HCl+Na_2CO_3=NaCl+NaHCO_3$$

So‘ngra eritmaga metiloranj indikatori qo‘shiladi. Eritmada hosil bo‘lgan sariq rang zarg‘aldoq rangga o‘tguncha, ya’ni bikarbonat karbonat kislotaga aylanguncha titrlash davom ettiriladi:

$$HCl+NaHCO_3=NaCl+CO_2+H_2O$$

Bikarbonat hamda karbonat va ishqor aralashmasini titrlash uchun sarflangan HCl eritmasining miqdorini bilgan holda, dastlabki eritmadagi karbonat va ishqor miqdori hisoblanadi.

Ammoniy tuzlari tarkibidagi ammiak ikki xil usulda aniqlanadi.

Birinchi usul – kislota-asosli usulda qoldiqni titrlash. Ammoniy tuzlarining suvli eritmasiga natriy gidroksidning standart eritmasidan ortiqcha, ammo aniq miqdori qo‘shiladi va eritmada hosil bo‘lgan ammiak gazi butkul uchib ketgunicha eritma sekin isitiladi:

$$NH_4^+ + OH^- \rightarrow NH_3\uparrow + H_2O$$

Eritmada hosil bo‘lgan ammiakning butkul yo‘qolganini isitilgan holda idishning bo‘g‘ziga tutilgan, namlangan lakmus qog‘ozining rangiga ko‘ra bilinadi. Qizil lakmus qog‘ozining rangi ammiak chiqish jarayonida ko‘karadi va ammiak ajralishi tugagach lakmusning qizil rangi ko‘karmaydi.

Eritma xona haroratigacha sovutilgach, ammoniyni yo‘qotish reaksiyasidan ortib qolgan ishqor, HCl standart eritmasi bilan titrlanadi.

Ishqor qoldig‘ini titrlash uchun sarflangan HCl va eritmaga qo‘shilgan ishqorning umumiy miqdorini bilgan holda, tahlil etiluvchi eritmadagi ammoniy kationi bilan reaksiyaga kirishgan ishqor miqdorini va unga nisbatan eritmadagi ammoniy kationlari, binobarin, aniqlanuvchi ammoniy tuzining tarkibidagi ammiak miqdori hisoblanadi.

Ikkinchi usul–kislota-asosli mahsulotni titrlash formaldegidli usul. Ammoniy tuzining tahlil etilayotgan eritmasiga ortiqcha formaldegid

CH_2O eritmasidan qo'shiladi. Bunda quyidagi reaksiyaga muofiq urotropin (geksametilentetramin) $(CH_2)_6N_4$ va vodorod ionlari hosil bo'ladi:

$$4NH_4^+ + 6CH_2O \rightarrow (CH_2)_6N_4 + 4H^+ + 6H_2O$$

Mahsulot vodorod ionlari eritmadagi mavjud ammoniy kationlariga ekvivalent miqdorda hosil bo'ladi. Ekvivalent nuqtada hosil bo'lgan urotropin protofil xususiyatiga ko'ra suvli eritmada

$$(CH_2)_6N_4 + H_2O \rightarrow (CH_2)_6N_4 \cdot H^+ + OH^-$$

kuchsiz ishqoriy muhitni hosil qilgani sababli titrlash fenolftalein indikatori ishtirokida olib boriladi.

Mahsulotni titrlash ychun sarflangan natriy gidroksid standart eritmasining miqdoriga ko'ra tahlil etiluvchi eritmadagi ammoniy kationlarining miqdori hisoblanadi.

HCl eritmalari, odatda, bura $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ ning aniq tortimi eritib tayyorlangan standart eritma bo'yicha standartlanadi. Suvli eritmalarda natriy tetraborat quyidagicha gidrolizlanadi:

$$Na_2B_4O_7 + 7H_2O \rightarrow 2NaOH + 4H_3BO_3$$

va ekvivalent miqdorda ishqor hosil bo'ladi. Hosil bo'lgan ishqor metiloranj indikatori vositasida eritmaning sariq rangi zarg'aldoq rangga o'tguncha HCl standartlanuvchi eritmasi bilan titrlanadi.

Tuzning gidrolizi va uning mahsulotini titrlash reaksiyalari tenglamalarini yig'indi holida quyidagicha yozish mumkin:

$$Na_2B_4O_7 + 2HCl + 5H_2O = 2NaCl + 4H_3BO_3$$

Natriy tetraboratning dastlabki miqdori va titrlashga sarflangan HCl eritmasi hajmini bilgan holda standartlanuvchi HCl eritmasining konsentratsiyasi hisoblanadi.

Azo-, azoksi-, amido-, amino-, nitro- nitrozo-, guruhlari saqlagan organik birikmalardagi azot miqdorini aniqlashning. Keldal usuli ham

kislota-asosli titrlashga asoslangan. Bu usulga ko'ra avval organik birikma konsentrik sulfat kislota bilan (simob tuzlari katalizatori ishtirokida yoki katalizatorsiz) parchalanadi. Natijada, dastlabki tahlil etiluvchi organik birikmadagi azot miqdoriga ekvivalent miqdorda ammoniy kationlari, NH_4HSO_4 tuzi holida hosil bo'ladi. Hosil bo'lgan aralashmaga ortiqcha ishqor qo'shiladi. Ammoniy kationlari parchalanib ammiak gazi ajraladi. Hosil bo'lgan ammiak gazi haydalib maxsus tutqichdagi miqdori aniq bo'lgan HCl standart eritmasiga yuttiriladi.

Reaksiyaga kirishmay qolgan HCl NaOH standart eritmasi bilan titrlanadi.

Tutqichdagi ortiqcha HClni titrlash uchun sarflangan NaOH miqdoriga ko'ra reaksiyaga kirishmay qolgan HCl miqdori va tutqichdagi HClning umumiy miqdori asosida tutqichga yuttirilgan ammiak bilan reaksiyaga kirishgan HCl, binobarin, aniqlanuvchi organik birikmadan haydalgan ammiak (azot) miqdori hisoblanadi.

Ba'zan tutqichga HCl eritmasi o'rniga ortoborat H_3BO_3 kislota eritmasi quyiladi.

Ortoborat kislotaning ammiak bilan reaksiyasidan hosil bo'lgan borat ionlari HCl standart eritmasi bilan titrlanadi.

Anorganik birikmalardagi azotni ham ammiak yoki ammoniy kationiga aylantirib aniqlash mumkin.

Masalan, nitrit yoki nitratlardagi azotni aniqlash uchun ular kislotali muhitda rux metali bilan yoki ishqoriy muhitda Devard qotishmasi (50% mis 5% rux 45% aluminiy) bilan qaytariladi. Keyingi misolda reaksiya quyidagicha boradi:

$$3NO_3^- + 8Al + 5OH^- + 18H_2O = 3NH_3 + 8[Al(OH)_4]^-$$

Hosil bo'lgan ammiak haydalib tutqichga yuttiriladi va yuqoridagi amallar bajariladi.

Kislota-asosli titrlash usullari farmakopeya usullari bo'lib, askorbin kislota, atsetilsalitsil kislota, dikumarin, glutamin kislota, metionin, diyodtirozin, betazin, sitizin, santonin kabi qator dori preparatlarini sifat nazoratida qo'llanadi.

3.9. UCHINCHI BOB UCHUN MISOLLAR VA MASALALAR

3.9.1. Misollar

1. Quyidagi protolitik reaksiya asosida natriy tetraboratni $Na_2B_4O_7$ ekvivalent molar massasini hisoblang:

$$Na_2B_4O_7+2HCl+5H_2O=4H_3BO_3+2NaCl$$

Yechilishi. Tenglamadan ma'lum bo'lishicha, natriy tetraboratning ekvivalent omili f=1/z=1/2. Binobarin mazkur holatda natriy tetraboratning ekvivalent molar massasi:

$$M(1/2Na_2B_4O_7)=M(Na_2B_4O_7)/2=201,219/2=100,610 \text{ g/mol.}$$

2. HCl eritmasini standartlash uchun ekvivalent molar konsentratsiyasi $c=c(1/2Na_2B_4O_7\cdot 10H_2O)=0,1$ mol/dm^3 bo'lgan standart eritmadan V=250 sm^3 = 0.250 dm^3 tayyorlash uchun, bura $Na_2B_4O_7\cdot 10H_2O$ tortimini hisoblang, mazkur eritmasi bura va suvsiz natriy tetraborat bo'yicha titrini hamda HCl bo'yicha titrimetrik hisoblash omili (aniqlanuvchi modda bo'yicha titri)ni hisoblang.

Yechilishi: Buraning tortimi quyidagicha hisoblanadi:

$$m=cM(1/2Na_2B_4O_7\cdot 10H_2O)\cdot V=0.1\cdot 190,686\cdot 0,250=4,7672 \text{ g.}$$

Bura bo'yicha titri

$$T(Na_2B_4O_7\cdot 10H_2O)=cM(1/2Na_2B_4O_7\cdot 10H_2O)\cdot 10^{-3}=$$
$$=0,1\cdot 190,686\cdot 10^{-3}=0,019069 \text{ g/sm}^3.$$

Suvsiz natriy tetraborat bo'yicha titri

$$T(Na_2B_4O_7)=cM(1/2Na_2B_4O_7)\cdot 10^{-3}=0,1\cdot 100,610\cdot 10^{-3}=0,010061 \text{ g/sm}^3.$$

HCl bo'yicha titrimetrik hisoblash omili:

$t(Na_2B_4O_7/HCl)=cM(HCl)\cdot10^{-3}=0,1\cdot36,461\cdot10^{-3}=0,36461 g/sm^3$.

3. Tarkibida natriy gidroksid va karbonatlar bo'lgan 100 sm^3 suvli eritmadan ishqor va karbonatlar miqdorlarini atsidimetrik titrlab aniqlash uchun 20 sm^3 alikvota eritma olib molar ekvivalent konsentratsiyasi c(HCl)=0,1000 mol/dm^3 bo'lgan HCl eritmasi bilan avval fenolftalein ishtirokida titrlab, so'ngra metiloranj indikatori ishtirokida titrlash davom ettirilgan.

Avval (fenolftalein ishtirokida) barcha ishqor va karbonat bikarbonatgacha (eritmadagi mavjud karbonatni yarmiga ekvivalent bo'lgan miqdori) titrlanadi:

$$HCl+NaOH=NaCl+H_2O$$
$$HCl+Na_2CO_3=NaCl+NaHCO_3$$

Buning uchun titrantning V_1(HCl) hajmi sarf bo'ladi.

HCl bilan titrlash (metiloranj bo'yicha) davom ettirilganda (dastlabki eritmadagi karbonatning ikkinchi yarmiga ekvivalent bo'lgan) bikarbonat titrlanadi:

$$HCl+NaHCO_3=NaCl+H_2CO_3=NaCl+CO_2+H_2O$$

Titrlash uchun sarflangan HCl eritmasining umumiy hajmi V_2(HCl)

Eritmaning 20 sm^3 alikvota hajmini titrlash uchun V_1=18sm^3 va V_2=22 sm^3 titrant eritmasi sarflangan bo'lsa, dastlabki eritmadagi natriy gidroksid va natriy karbonatlarning konsentratsiyasi titri va massasini hisoblang.

Yechilishi: 1). Natriy karbonat va natriy gidroksidlarni titrlash uchun sarflangan titrant hajmlarini hisoblaymiz. Eritmadagi karbonatni yarmiga ekvivalent bo'lgan bikarbonatni titrlash uchun sarflangan titrantning hajmi V_2-V_1=22–18=4. Binobarin eritmadagi karbonatning hammasini titrlash uchun 2 marta ko'p titrant sarflangan. ya'ni $2(V_2-V_1)=2\cdot4=8$ sm^3.

Ishqorni titrlash uchun sarflangan titrantning hajmi V_2-2(V_2-V_1)= =22-8=14 sm^3.

2) Ekvivalentlar qonuni asosida tahlil etiluvchi eritmadagi natriy karbonatning konsentratsiyasi, titri va massasini hisoblaymiz. Natriy karbonat va HCl ekvivalent miqdorlari o'zaro teng $n(1/2Na_2CO_3)=n(HCl)$. Eritmadagi moddaning ekvivalent miqdori ekvivalent molar konsentratsiyani eritmaning hajmiga ko'paytmasiga tengligi sababli

$$c(1/2Na_2CO_3)V(Na_2CO_3) = c(HCl)V(HCl).$$

Bu ifodadan natriy karbonatning ekvivalent molar konsentratsiyasini hisoblaymiz:

$$c(1/2Na_2CO_3)=c(HCl)V(HCl)/V(Na_2CO_3)\approx c(HCl)\cdot 2(V_2-V_1)/V(Na_2CO_3)=0,1\cdot 8/20=0,0400 \text{ mol/dm}^3.$$

Eritmadagi natriy karbonatning molar konsentratsiyasi

$$c(Na_2CO_3)=c(1/2Na_2CO_3)/2=0,0400/2=0,0200 \text{ mol/dm}^3.$$

Eritmani natriy karbonat bo'yicha titrini hisoblaymiz:

$$T(Na_2CO_3)=c(Na_2CO_3)\cdot M(Na_2CO_3)\cdot 10^{-3}= =0,02\cdot 105,989\cdot 10^{-3}=0,002120 \text{ g/sm}^3.$$

Boshlang'ich 100 sm^3 eritmadagi natriy karbonat massasini hisoblaymiz:

$$m(Na_2CO_3)=T(Na_2CO_3)V=0,002120\cdot 100=0,2120 \text{ g}.$$

3) Boshlang'ich eritmadagi natriy gidroksidning konsentratsiyasi, titri va massasini ham shu kabi hisoblaymiz:

$$n(NaOH)=n(HCl),\quad c(NaOH)V(NaOH)=c(HCl)V(HCl)$$

Natriy gidroksidning molar konsentratsiyasi

$$c(NaOH)=c(HCl)V(HCl)/V(NaOH)=c(HCl)[V_2-2(V_2-V_1)]/V(NaOH)=0,1\cdot14/20=0,0700 \text{ mol/dm}^3.$$

Eritmaning natriy gidroksid bo'yicha titri

$$T(NaOH)=c(NaOH)M(NaOH)\cdot10^{-3}=$$
$$=0,07\cdot39,9971\cdot10^{-3}=0,002800 \text{ g/sm}^3.$$

V=100 sm^3 hajmli boshlang'ich eritmada natriy gidroksidning massasi

$$m(NaOH)=T(NaOH)V=0,002800\cdot100=0,2800 \text{ g}.$$

4. Ammoniy xlorid namunasidagi ammiakni aniqlash uchun tarkibida m =0,5225 g tahlil etiluvchi eruvchan namuna bo'lgan V=100 sm^3 hajmli eritma tayyorlandi. Tayyorlangan eritmadan $V(NH_4Cl)$=15 sm^3 alikvota hajm olinib, unga molar konsentratsiyasi c(NaOH)=0,1012 mol/dm^3 bo'lgan ishqor eritmasidan, reaksiyaning stexiometrik nisbatidan ortiqcha V(NaOH)=20 sm^3 qo'shildi. Quyidagi tenglamaga muofiq ammiak to'liq yo'qolguncha (lakmus bo'yicha tekshiriladi) hosil bo'lgan aralanshma sekin isitildi:

$$NH_4Cl+NaOH=NH_3+NaCl+H_2O$$

Eritma sovutilgach ishqorning ortiqcha miqdori c(HCl)=0,0998 mol/dm^3 konsentratsiyali HCl standart eritmasi bilan titrlandi:

$$NaOH+HCl=NaCl+H_2O$$

Ortib qolgan ishqorni titrlash uchun V(HCl)=6,2 sm^3 titrant sarflangan bo'lsa, eritmadagi ammoniy xloridning konsentratsiyasi, titri, dastlabki tahlil etilgan eritmadagi ammoniy xlorid va ammiakning massasi hamda tahlil etilgan namunada ammoniy xloridning massa ulushini hisoblang.

Yechilishi. Eritmaga qo'shilgan ishqorning n(NaOH) miqdori ammoniy xloridning n (NH_4Cl) va titrantning n (HCl) miqdori bilan reaksiyaga kirishgan, binobarin

$$n\ (NaOH) = n\ (NH_4Cl) + n\ (HCl)$$
$$c(NaOH)V(NaOH = c(NH_4Cl)V(NH_4Cl) + c(HCl)V(HCl)$$

Bu ifodadan ammoniy xlorid konsentratsiyasini hisoblaymiz

$$c(NH_4Cl) = [c(NaOH)V(NaOH) - c(HCl)V(HCl)]/V(NH_4Cl) =$$
$$= (0{,}1012 \cdot 20 - 0{,}0998 \cdot 6{,}20)/15 = 0{,}0937\ mol/dm^3.$$

Ammoniy xlorid eritmasining titri

$$T(NH_4Cl) = c(NH_4Cl)\ M\ (NH_4Cl) \cdot 10^{-3} =$$
$$= 0{,}0937 \cdot 53{,}492 \cdot 10^{-3} = 0{,}005012\ g/sm^3.$$

V=100 sm^3 hajmli boshlang'ich eritmadagi ammoniy xloridning massasi

$$m\ (NH_4Cl) = T(NH_4Cl) = 0{,}005012 \cdot 100 = 0{,}5012\ g.$$

Namunaning *m* massasidagi ammoniy xloridning massa ulushi

$$W = m\ (NH_4Cl) \cdot 100\%/\ m = 0{,}5012 \cdot 100/0{,}5252 = 95{,}92\%.$$

Hajmi V=100 sm^3=0,1 dm^3 bo'lgan ammoniy xlorid eritmasidagi ammiakning massasi

$$m\ (NH_3) = c(NH_4Cl)\ M\ (NH_3)V = 0{,}0937 \cdot 17{,}0305 \cdot 0{,}1 = 0{,}1596\ g.$$

5. Tahlil etiluvchi natriy gidroksid c(B)=0,1000 mol/dm^3 V(b)=20 sm^3 eritmasini titrlash uchun konsentratsiyasi c(A)=0,1000 mol/dm^3 bo'lgan standart HCl eritmadan V(a)=20 sm^3 sarflandi.

a) fenolftalein pT=9; b) metiloranj pT=4 indikatorlar ishtirokida titrlanganda kislota -asosli indikator xatoligining turi, ishorasi va foiz qiymatini hisoblang.

Yechilishi: Kuchli asos-natriy gidroksidni kuchli kislota HCl bilan titrlanganda EN da muhit neytral bo'lgani uchun pH=7.

a) Fenolftalein indikatori ishtirokida pH=pT=9>7 bo'lgani sababli, TSNsida muhit ishqoriy, ya'ni ishqor chala titrlangan eritmada titrlanmay qolgan ortiqcha ishqor mavjud, xatolik turi – gidroksid indikator xatoligi, ishorasi manfiy.

Indikatorning gidroksid xatoligini 3.20 formula asosida hisoblaymiz:

$$X_{OH^-} = -10^{-(14-pT)}[V(a)+V(b)] \cdot 100/c(b)V(b) =$$
$$= -10^{-(14-9)}(20+20) \cdot 100/0{,}1 \cdot 20 = -0{,}02\%.$$

Xatolik qiymati me'yorida. Natriy gidroksidning atigi 0,02% titrlanmay qolgan.

b) Metiloranj indikatori ishtirokida TSNsida pH=pT=4 muhit kislotali, o'ta titrlanish oqibatida eritmada ortiqcha vodorod ionlari mavjud. Xatolik turi- musbat ishorali vodorod indikator xatoligi.

Indikatorning vodorod xatoligini (3.19) formula asosida hisoblaymiz.

$$X_{H_3O^+} = 10^{-pT}[V(a)+V(b)] \cdot 100\%/c(a)V(a) =$$
$$= 10^{-4}(20+20)100/0{,}1 \cdot 20 = 0{,}2\%.$$

Xatolik qiymati katta emas, keragidan atigi 0,2 % ortiqcha titrant qo'shilgan.

6. c(a)=0,1000 mol/dm^3 konsentratsiyali V=20 sm^3 HCl eritmasi c(B)=0,1000 mol/dm^3 konsentratsiyali ishqor eritmasi bilan titrlanadi.

a) fenolftalein pT=9; b) metiloranj pT=4, indikatorlari ishtirokida titrlanganda indikator xatoligining turi, ishorasi va foyz qiymatini hisoblang.

Yechilishi. Kuchli kislota HCl ni kuchli asos NaOH bilan titrlanganda EN da muhit neytral pH=7 ga teng.

a) Fenolftalein indikatori ishlatilganda TSNsida pH=pT=9>7 muhit ishqoriy, eritma o'ta titrlangan, ortiqcha gidroksil ionlari mavjud. Indikator xatoligining turi gidroksid xatoligi, ishorasi musbat.

Indikatorning gidroksid xatoligining qiymati (3.20) formula bo'yicha hisoblanadi:

$$X_{OH^-} = 10^{-(14-pT)}[V(a)+V(b)] \cdot 100/c(b)V(b) =$$
$$= 10^{-(14-9)}(20+20) \cdot 100/0,1 \cdot 20 = 0,02\%.$$

Xatolik qiymati me'yorida. Qo'shilgan titrantning atigi 0,2% ortib qolgan.

b) Metiloranj indikatori ishlatilganda, TSNsida, pH=pT=4<7 muhit kislotali, kislota chala titrlangan, eritmada ortiqcha H_3O^+ kationlari mavjud.

Indikator xatoligining ishorasi va turi - manfiy vodorod xatoligi.

(3.19) formula asosida indikatorning vodorod xatoligining qiymati

$$X_{H_3O} = -10^{-pT})[V(a)+V(b)] \cdot 100/C(a)V(a) =$$
$$= -10^{-4}(20+20) \cdot 100/0,1 \cdot 20 = -0,2\%$$

Xato katta emas, faqat 0,2% HCl titrlanmay qolgan.

7. Konsentratsiyasi c(b)=0,1000 mol/dm^3 bo'lgan ammiak eritmasining 20 sm^3 hajmi konsentratsiyasi c(a)=0,1000 mol/dm^3 bo'lgan HCl eritmasi bilan titrlandi: a) fenolftalein pT=9: b) metiloranj pT=4 indikatorlari qo'llanganda kislota-asosli titrlash indikator xatosining turi ishorasi va foyz qiymatini hisoblang.

Yechilishi: EHdagi pH qiymatni hisoblaymiz. Ammiak va HCl to'liq reaksiyaga kirishgan:

$$NH_3 \cdot H_2O + HCl = NH_4Cl + H_2O$$

Hosil bo'lgan ammoniy kationi gidrolizlanadi:

$$NH_4^+ + H_2O = NH_3 + H_3O^+$$

Ammoniy kationining gidrolizi hisobiga EN da muhit kislotali bo'ladi. Kuchsiz asos kationining gidrolizi natijasida eritmaning pH qiymati quyidagi formula bilan hisoblanadi:

$$pH=7-0,5(pk_b-pc_a)$$

Bunda, K_b tegishli asosning dissotsiatsiya doimiysi, c_a gidrolizlanayotgan tuzning konsentratsiyasi. Mazkur holda (asos ammiak) $pK_b=4,76$. Ammoniy xloridning konsentratsiyasi titrant qo'shilgandan keyin hajm ikki marta oshgani sababli $c_a=0,1/2=0,05$ mol/dm^3.

Demak,

$$pH=7-0,5(4,76+lg0,05)=5,27.$$

Eritmaning EN dagi pH qiymatini bilgan holda titrlashning indikator xatoligini aniqlash mumkin.

a) Fenolftalein indikatori ishlatilganda,TSNsida pH=pT=9 bu qiymat EN dagi pH=5,27 dan katta, binobarin TSNsida eritma chala titrlangan va ammiakning muayyan miqdori titrlanmay qolgan. Indikator xatoligi manfiy asos xatoligi.

Indikatorning asos xatoligi (3.22) formula bo'yicha hisoblanadi.

$$X_b=-10^{pKb+pT-14}\cdot 100/(10^{pKb+pT-14}+1)=$$
$$=-10^{4,76+9-14}\cdot 100/(10^{4,76+9-14}+1)=-36,5\%.$$

Indikator xatoligi xaddan ortiq bo'lgani uchun fenolftalein indikatorini mazkur holda qo'llab bo'lmaydi.

b) Metiloranj indikatori qo'llanganda TSNsida pH=pT=4, bu qiymat EN dagi pH=5,27 dan kichik, binobarin TSNsida eritma o'ta titrlangan, eritmada ortiqcha vodorod ionlari mavjud. Indikator xatoligi musbat vodorod xatolik.

Mazkur holda indikatorning vodorod xatoligi quyidagicha hisoblanadi:

$$X_{H_3O^+}=\Delta[H_3O^+][V(a)+V(b)]\cdot 100\%/c(a)V(a).$$

Bunda $\Delta [H_3O^+]=[H_3O^+]_{TCH} - [H_3O^+]_{EN}$ vodorod ionlarini TSN va EN dagi qiymatlarining ayirmasi. Bu qiymat taqriban $\Delta [H_3O^+] = 10^{-4} - 10^{-5,27} \approx 10^{-4}$ bo'lsa, demak, xatolik katta emas. Qo'shilgan titratning atigi 0,2% ortib qolgan:

$$X_{H_3O^+} = [H_3O^+] = 10^{-4}(20+20) \cdot 100/0,1 \cdot 20 = 0,2\%.$$

8. Konsentratsiyasi c(a)=0,1000 mol/dm^3 bo'lgan V(a)=20 sm^3 sirka kislota eritmasini titrlash uchun c(b)=0,1000 **mol/**dm^3 konsentratsiyalik natriy gidroksid eritmasidan V(b)=20sm^3 **sarflandi**.

a) fenolftalein pT =9; b) timol ko'ki pT=8,5 indikatorlari **ishtir**oki-da titrlanganda kislota-asosli indikator titrlash, xatoligining turi, ishorasi va qiymatini hisoblang.

Yechilishi. Sirka kislota va ishqor eritmalari to'liq **reaksiya**ga kirishgan EN da eritmaning pH qiymatini hisoblaymiz:

$$CH_3COOH+NaOH=CH_3COONa+H_2O.$$

Hosil bo'lgan atsetat ioni quyidagicha gidrolizlanadi:

$$CH_3COO^-+H_2O=CH_3COOH+OH^-.$$

EN da muhit ishqoriy. Kuchsiz kislota anioni gidrolizlanganda eritmaning pH qiymati quyidagi tenglama bo'yicha hisoblanadi:

$$pH=7+0,5(pK_a-pC_b)$$

Bunda K_a – kuchsiz kislotaning dissotsiatsiya doimiysi, c_b – gidrolizlanuvchi tuzning konsentratsiyasi. Mazkur holda kuchsiz sirka kislota uchun pK_a =4,76, titrlash oxirida titrlanuvchi eritmaning hajmi ikki baravar ortgani sababli c_b=0,1/2=0,0500 dm^3.

Demak,

$$pH=7+0,5(4,76+lg0,05)=8,73;$$

a) Fenolftalein indikatori qo'llanganda TSNsida pH=pT=9 EN dagi pH qiymatidan biroz katta, eritma o'ta titrlangan, eritmada ishqorning bir oz ortiqcha miqdori mavjud.

Indikator xatoligini turi- musbat gidroksid xatolik.

Indikatorning gidroksid xatoligining qiymati

$$X_{OH^-}=\Delta[OH^-][V(a)+V(b)]\cdot 100/C(b)V(b)$$

Bu yerda $\Delta[OH^-]$ EN dagiga nisbatan TSNda eritmaga ortiqcha tushgan ishqorning miqdori:

$$\Delta[OH^-]=[OH^-]_{TSH}-[OH^-]_{EN}=10^{-(14-9)}-10^{-(14-8.73)}=10^{-5}-10^{-5.27}$$

Indikatorning gidroksid xatoligining qiymati

$$X_{OH^-}=(10^{-5}-10^{-5.27})(20+20)\cdot 100/0,1\cdot 20\sim 0,01\%.$$

Indikator xatoligining qiymati qoniqarli. Qo'shilgan titrantga nisbatan ortib qolgan miqdori atigi 0,01% ni tashkil etgan.

b) Timol ko'ki indikatori ishtirokida pT=8,5 TSNsida pH=pT=8,5 EN dagi pH=8,73 qiymati TSN dagi pHga nisbatan biroz katta. Binobarin eritma chala titrlangan, sirka kislotaning bir oz qismi titrlanmay qolgan, xatolik turi kislota, manfiy xatolik.

Indikator xatoligining qiymatini (3.21) formula bo'yicha hisoblaymiz:

$$X_a=-10^{pKa-pT}\cdot 100/(10^{pKa-pT}+1)=$$
$$=-10^{4.76-8.5}\cdot 100/(10^{4.76-8.5}+1)\sim -0,02\%.$$

Indikator xatoligining qiymati qoniqarli. Atigi 0,02% sirka kislota titrlanmay qolgan.

3.9.2. Masalalar

1. Natriy gidroksid, bariy gidroksid va aluminiy gidroksid bilan neytrallanish reaksiyalarida sulfat kislotaning ekvivalent molar massasini hisoblang. *Javobi: 49,04; 98,08; 147,12 g/mol.*

2. HClni natriy karbonat Na_2CO_3 bilan $NaHCO_3$ va H_2CO_3 hosil

qiladigan reaksiyalarida a)HCl, b)Na_2CO_3 uchun ekvivalent molar massalarini hisoblang.

Javobi: a)36,46 va 72,92 g/mol, b)105,990 va 52,995 g/mol.

3. Natriy gidroksid bilan NaH_2PO_4,Na_2HPO_4, Na_3PO_4 **tuzlar hosil** bo'ladigan reaksiyalarida ortofosfat kislotaning H_3PO_4 ekvivalent molar massasini hisoblang. *Javobi: 97,995; 48,998; 32,665 g/mol.*

4. NaOH bilan NaHS, Na_2S tuzlari hosil bo'ladigan reaksiyalarda H_2Sning ekvivalent molar massasini hisoblang. *Javobi: 34,08; 17,04 g/mol.*

5. 100 sm^3 c_2 (HCl)=0,1 mol/dm^3 konsentratsiyali eritma hosil qilish uchun c_1(HCl)=10,97 mol/dm^3 eritmadan necha sm^3 olish kerak? *Javobi 0,91 sm^3.*

6. 100 sm^3 c(1/2Na_2CO_3)=0,1 mol/dm^3 konsentratsiyali eritma tayyorlash uchun suvsiz natriy karbonat Na_2CO_3 tortimini hisoblang. Eritmaning titri hamda HNO_3 bo'yicha titrimetrik hisoblash omilini hisoblang. *Javobi:* 0,5299g; 0,005299 g/sm^3; 0,006301 g/sm^3.

7. NaOH eritmasini standartlash uchun aniq tortim m($H_2C_2O_4\times$ $\times 2H_2O$)=1,2607 g shovul kislota digidratini 200 sm^3 hajmli o'lchov kolbasida eritib, tayyorlangan eritmasining molar konsentratsiyasi, ekvivalent molar konsentratsiyasi, titri va NaOH bo'yicha titrimetrik hisoblash omilini hisoblang

Javobi: c($H_2C_2O_4$)= 0,0500 mol/dm^3;

c(1/2$H_2C_2O_4$= 0,1000 mol/dm^3; T($H_2C_2O_4\cdot 2H_2O$)=

=0,006303 g/sm^3; t($H_2C_2O_4$/NaOH)= 0,004000 g/sm^3.

8. c($Na_2B_4O_7$)=0,0500 mol/dm^3 bo'lgan 20 sm^3 bura eritmasini titrlash uchun 15 sm^3 titrant HCl eritmasi sarflandi. HCl eritmasining molar konsentratsiyasi va titrini hisoblang.

Javobi: 0,1333 mol/dm^3; 0,004860 g/sm^3.

9. 100 sm^3 NaOH eritmasi bo'lgan o'lchov kolbasidan 15 sm^3 alikvota olib uni titrlash uchun 18,5 sm^3 c(HCl)=0,0862 mol/dm^3 konsentratsiyali HCl eritmasi sarflandi. NaOH eritmasining molar konsentratsiyasi, titri va o'lchov kolbasida eritilgan NaOH massasini hisoblang. *Javobi: 0,1063 mol/dm^3; 0,004252 g/sm^3; 0,4252 g.*

10. Ammoniy tuzidagi ammiakni mahsulotni titrlash bilvosita usulda titrlab aniqlash uchun, ammoniy tuzi eritilgan 100 sm^3 eritmadan 10 sm^3 alikvota olib, unga reaksiyaning stexiometrik nisbatdan ortiqcha formalin qo'shildi. Ammoniy kationiga ekvivalent miqdorda hosil bo'lgan kislotani

$$4NH_4^+ + 6CH_2O \rightarrow (CH_2)_6N_4 + 4H^+ + 6H_2O$$

titrlash uchun 0,1000 mol/dm^3 konsentratsiyali ishqordan 9 sm^3 sarflandi. Tekshiriluvchi eritmadagi ammoniy kationining tarkibiga kirgan ammiakning konsentratsiyasini, titrini va eritmadagi massasini hisoblang.

Javobi: 0,0900 mol/dm^3; 0,001533 g/sm^3; 0,1533 g.

11. 0,1000 mol/dm^3 konsentratsiyali HCl eritmasining 10 sm^3 alikvota hajmini bromkrezol pushti indikatori (pT=6) ishtirokida standartlanganda 0,1000 mol/dm^3 konsentratsiyali KOH eritmasidan 10 sm^3 sarflandi. Indikator xatoligini, ishorasi va qiymatini hisoblang.

Javobi: indikatorning vodorod xatoligi, qiymati -0,002%.

12. 0,0500 mol/dm^3 konsentratsiyali HCl eritmasining 20 sm^3 alikvota hajmini timol ko'ki indikatori (pT=8,5) ishtirokida 0,0500 mol/dm^3 konsentratsiyali NaOH standart eritmasi bilan kislota-asos usulida standartlanganda 20 sm^3 sarflandi. Indikator xatoligining turi, ishorasi va qiymatini hisoblang.

Javobi: indikatorning gidroksid xatoligi, +0,003%.

13. 0,1000 mol/dm^3 konsentratsiyali askorbin kislota eritmasining 20 sm^3 hajmini 0,1000 mol/dm^3 NaOH eritmasi bilan kislota-asosli usulda fenolftalein indikatori pT=9 ishtirokida titrlanganda ishqordan 20 sm^3 sarflandi. Askorbin kislotani kuchsiz bir negizli kislota (pK_a=4,04) ekanligini e'tiborga olib, indikator xatoligining turi, ishorasi va qiymatini hisoblang.

Javobi: 0,01% indikatorning gidrokisid xatoligi.

14. 0,1000 mol/dm^3 konsentratsiyali chumoli kislota (pK_a=3,75) eritmasining 20 sm^3 hajmi 0,1000 mol/dm^3 konsentratsiyali NaOH standart eritmasi bilan kislota-asos usulida fenol qizili (pT=7,5) indikatori ishtirokida titrlanganda ishqordan 20 sm^3 sarflandi. Indikator

xatoligining turi, ishorasi va qiymatini hisoblang.

Javobi: -20,02%, indikatorning kislota xatoligi.

15. 0,1000 mol/dm^3 konsentratsiyali 20 sm^3 natriy gidroksid eritmasi teng konsentratsiyali HCl standart eritmasi bilan titrlandi. Titrantdan 19,90; 19,99; 20,00; 20,01; 20,10 sm^3 qo'shilgan holatlarda titrlanuvchi eritmaning pH qiymatlarini hisoblang.

Javobi 10,40; 9,40; 7,00; 4,60; 3,60

16. 0,0500 mol/dm^3 konsentratsiyali sulfat kislota eritmasining 20,00 sm^3 hajmi kaliy gidroksidning standart 0,1000 mol/dm^3 eritmasi bilan titrlandi. Titrantdan 19,90; 19,99; 20,00; 20,01; 20,10 sm^3 qo'shilgan holatlarda titrlanuvchi eritmaning pH qiymatini hisoblang.

Javobi: 3,60; 4,60; 7,00; 9,40; 10,40.

17. 0,1000 mol/dm^3 konsentratsiyali chumoli kislotasining (pKa =3,75) 20 sm^3 hajmi natriy gidroksidning standart 0,1000 mol/dm^3 eritmasi bilan titrlandi. Standart eritmadan: 19,90;19,98; 20,00; 20,02; 20,10 sm^3 qo'shilgan holatlardagi pH qiymatlarini hisoblang.

Javobi: 6,05; 6,75; 8,22; 9,70; 10,40.

18. 0,1000 mol/dm^3 konsentratsiyali ammiak (pK_B=4,76) eritmasini 20 sm^3 hajmi sulfat kislotaning standart 0,0500 mol/dm^3 eritmasi bilan titrlandi. Standart eritmadan 19,90; 19,98; 20,00; 20,02; 20,10 sm^3 sarflangan holatlardagi titrlanuvchi eritmaning pH qiymatlarini hisoblang.

Javobi: 6,94; 6,24; 5,27; 4,30; 3,60.

Ofiyat – ilmdan, zulm – jaholatdandir.
Suqrot hakim (asrimizdan avvalgi 469–399-y.) qadimgi yunon faylasufi

IV BOB TITRLASHNING OKSIDLANISH-QAYTARILISH USULLARI

4.1. USULNING MOHIYATI

Titrlashning oksidlanish-qaytarilish usullari yoki redoks usullar, elektron ko'chishi bilan sodir bo'ladigan oksidlanish-qaytarilish (OQ) reaksiyalarini qo'llashga asoslangan. Boshqa so'z bilan aytganda oksidlanish-qaytarilish usulida titrlash, *redoksimetriya* - qaytaruvchi Red_1 donor (ion yoki molekula)dan oksidlovchi Ox_2 akseptorga bitta yoki bir necha elektronlarni ko'chishi bilan sodir bo'ladigan titrlash usulidir:

$$Red_1 + Ox_2 = Ox_1 + Red_2$$

Bir moddaning qaytarilgan shakli Red_1 elektronlarini berib, shu moddaning oksidlangan shakli Ox_1 ga o'tadi. Ikkala shakl bitta redoks juftni Ox_1/Red_1 ni tashkil etadi.

Oksidlanish-qaytarilish reaksiyasida ishtirok etayotgan ikkinchi moddaning oksidlangan shakli Ox_2 elektron qabul qilib, shu moddaning qaytarilgan Red_2 shakliga o'tadi. Bu ikki shakl ham redoks juft Ox_2/Red_2 ni hosil qiladi.

Har qanday oksidlanish-qaytarilish reaksiyasida kamida ikkita redoks-juft ishtirok etadi. Ox_2/Red_2 redoks juftning oksidlangan shakli oksidlovchi vazifasini bajarayotgan yuqoridagi reaksiyada, Ox_2/Red_2 redoks juftning oksidlanish-qaytarilish potensiali (algebraik qiymati) qanchalik katta bo'lsa, mazkur Ox_2 oksidlovchi, shunchalik ko'p qaytaruvchilar Red_1 ni titrlashi mumkin. Shuning uchun redoksimetrik

titrlashda, titrant sifatida, standart oksidlanish-qaytarilish potensiali iloji boricha katta bo'lgan oksidlovchilar ishlatiladi, masalan xona haroratida:

Ce^{4+}; E° (Ce^{4+} / Ce^{3+}) = 1,44 V; MnO_4^-; E° (MnO_4^- / H^+/Mn^{2+})= =1,51V; $Cr_2O_7^{2-}$; E° ($Cr_2O_7^{2-}$ / $2Cr^{3+}$) = 1,33 V

va boshqalar

Aksincha, Ox_2 oksidlovchini aniqlash uchun standart oksidlanish-qaytarilish potensiali imkon qadar kichik bo'lgan qaytaruvchi tanlanadi:

J^-, E° (J_2 / J^-) = 0,54 V; $S_2O_3^{2-}$, E° ($S_4O_6^{2-}$ / $S_2O_3^{2-}$) = 0,09 V

va hokazo

Redoks usullar miqdoriy tahlilning eng muhim farmakopeya usullaridan hisoblanadi.

4.2. REDOKS USULLARNING TASNIFI

Oksidlanish-qaytarilish usullarining bir necha o'nlab turlari mavjud bo'lib, ular quyidagi sinflarga ajratilgan:

Titrantning tabiatiga muofiq tasnif. Bu tasnifga ko'ra titrlashning oksidlanish-qaytarilish usullari ikki turga bo'lingan:

1) qaytaruvchilar oksidlovchi titrant bilan aniqlanadigan – *oksidimetriya* usullari;

2) oksidlovchilar qaytaruvchi titrant bilan aniqlanadigan – *reduktometriya* usullari.

Aniqlanuvchi modda bilan ta'sirlashadigan reagent tabiatiga muofiq tasnif. Quyida tegishli usulning nomidan keyin qavs ichida ta'sir etuvchi asosiy modda ko'rsatilgan: *bromatometriya* (kaliy bromat $KBrO_3$), *bromometriya* (brom Br_2), *dixromatometriya* (kaliy dixromat $K_2Cr_2O_7$), *yodatometriya* (kaliy yodat KJO_3), *yodimetriya* (yod J_2), *yodometriya* (kaliy yodid KJ, natriy tiosulfat $Na_2S_2O_3$),

nitritometriya (natriy nitrit $NaNO_2$), *permanganatometriya* (kaliy permanganat $KMnO_4$), *xloryodimetriya* (yod xloridi JCl), *serimetriya* (seriy (IV) sulfat).

Titrlashni oksidlanish-qaytarilish usullarining boshqa turlari: *askorbinometriya* (askorbin kislota), *titanometriya* (titan (III) tuzlari), *vanadatometriya* (ammoniy vanadat NH_4VO_3) va hokazolar nisbatan kam qo'llaniladi.

4.3. OKSIDLANISH-QAYTARILISH USULIDA TITRLASHNI O'TKAZISH SHAROITLARI

Titrlashning oksidlanish-qaytarilish usullarida qo'llanadigan reaksiyalar qator talablarga javob berishi lozim, ulardan eng muhimlari quyidagilar:

Reaksiyalar amalda, *oxirigacha borishi shart.* Xona harorati uchun oksidlanish-qaytarilish reaksiyasining muvozanat doimiysi K quyidagicha ifodalanadi:

$$\lg K = n(E^\circ_1 - E^\circ_2)/0{,}059$$

bunda: E°_1 va E°_2–reaksiyada qatnashayotgan tegishli redoks-juftlarning standart oksidlanish-qaytarilish potensiallari, n – qaytaruvchidan oksidlovchiga o'tgan elektronlar soni. Binobarin, $\Delta E^\circ = E^\circ_1 - E^\circ_2$ farq qancha katta bo'lsa, muvozanat doimiysining K qiymati ham shuncha katta va reaksiya shunchalik oxirigacha boradi. Quyidagi ko'rinishdagi reaksiya:

$$A + B = \text{reaksiya mahsulotlari}$$

uchun $n = 1$ va $K \geq 10^8$ bo'lsa, K ning mazkur qiymatida reaksiyaning unumi 99,99% dan kam bo'lmaydi. Bunda ΔE° qiymat:

$$\Delta E^\circ = 0{,}059 \lg 10^8 \geq 0{,}47 \text{ V}$$

Ikkala redoks-juftlarning real oksidlanish-qaytarilish potensiallari teng bo'lgan holdagi muvozanat bir lahzada qator topishi uchun *reaksiya g'oyatda tez borishi kerak.* Odatda, oksidlanish-qaytarilish usulida titrlash xona haroratida olib boriladi. Ammo, sekin boradigan oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarining tezroq borishi uchun isitiladi. Masalan, surma (III) ionini bromat ionlari bilan kislotali sharoitda oksidlanish reaksiyasi xona haroratida sekin boradi. Ammo, 70–80°C da mazkur reaksiyani tezlashuvi surmani bromatometrik aniqlashga kifoya qiladi.

Muvozanat qaror topishini tezlatish uchun gomogen katalizatorlar ham qo'llaniladi.

Misol tariqasida quyidagi reaksiyani ko'rib chiqamiz:

$$HAsO_2 + 2Ce^{4+} + 2H_2O = H_3AsO_4 + 2Ce^{3+} + 2H^+.$$

Mazkur reaksiyada ishtirok etayotgan redoks-juftlar oksidlanish-qaytarilish potensiallarining xona haroratidagi qiymatlari $E°$ (Ce^{4+}/Ce^{3+}) = 1,44 V, $E°$ ($H_3AsO_4/HAsO_2$) = 0,56 V (n = 2) bo'lib, bu reaksiyaning muvozanat doimiysi:

$$\lg K = (1,44 - 0,56) / 0,059 \approx 30;\ K = 10^{30}.$$

Muvozanat doimiysining qiymati katta, shuning uchun reaksiya to'liq oxirigacha boradi. Ammo, oddiy sharoitda u sekin boradi. Reaksiyani tezlatish uchun katalizator qo'shiladi.

Ba'zan reaksiya mahsulotini o'zi katalizator vazifasini o'taydi. Masalan, quyidagi tartibda, kislotali sharoitda oksalatlarni permanganatometrik titrlanganda:

$$5C_2O_4^{2-} + 2MnO_4^- + 16H^+ = 2Mn^{2+} + 10CO_2 + 8H_2O.$$

Mn^{2+} ionlari katalizator vazifasini bajaradi. Tarkibida oksalat ioni bo'lgan titrlanuvchi eritmaga titrant - kaliy permanganat eritmasi qo'shilgan dastlabki lahzada (eritmada Mn^{2+} hosil bo'lmaguncha)

reaksiya sekin boradi. Shuning uchun titrlanuvchi eritma isitiladi. Marganes (II) kationlarini hosil bo'lishi bilan muvozanat qaror topishi tezlashadi, titrlashda qiyinchilik bo'lmaydi.

Reaksiya stexiometrik nisbatda borishi shart, yonaki, qo'shimcha reaksiyalar bo'lmasligi kerak.

Titrlashning so'nggi nuqtasi xatosiz aniqlanmog'i lozim. (Titrlashning so'nggi nuqtasi indikator yoki indikatorsiz aniqlanishi mumkin).

4.4. OKSIDLANISH-QAYTARILISH USULIDA TITRLASH TURLARI

Kislota-asos usulidagi kabi oksidlanish-qaytarilish usulida ham titrlashni bevosita, qoldiqni va mahsulotni (bilvosita) titrlash usullari qo'llanadi. Titrlash usullari ichida bevosita titrlash usulining natijalari nisbatan aniqroq bo'ladi.

Oksidlanish-qaytarilish usulida titrlash natijalarini hisoblashda reaksiyaga kirishuvchi A modda (oksidlovchi yoki qaytaruvchi) ning ekvivalent molar massasi (M(1/z /A) va ekvivalent molar konsentratsiyasi c(1/z A) reaksiyada qabul qilingan yoki berilgan elektronlar soni $n = z$, ya'ni ayni moddaning oksidlangan va qaytarilgan shakllari oksidlanish darajalarining farqi (z) ga ko'ra hisoblanadi:

$$M\,(1/z\ A) = M\,(A)/z;\ c\,(1/z\ A) = Zc\,(A),$$

bunda: M (A) va c (A) – A moddaning mos ravishda molar massasi va molar konsentratsiyalari.

Bevosita (to'g'ridan to'g'ri) oksidlanish-qaytarilish usulida titrlash – oksidlanish-qaytarilish reaksiyasi yuqorida keltirilgan talablarga javob bergan holatlarda bajariladi.

Misol tariqasida temir (II) ni quyidagi sxema bo'yicha permanganatometrik titrlashni ko'rib chiqamiz:

$$5Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ = Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O.$$

Tahlil etiluvchi temir (II) ionlari bo'lgan eritmaning alikvota hajmi kaliy permanganat standart eritmasi bilan titrlanganda quyidagi yarim reaksiyalarga muvofiq

$$Fe^{2+} - e^- = Fe^{3+}$$
$$MnO_4^- + 5e^- + 8H^+ = Mn^{2+} + 4H_2O$$

oksidlanish-qaytarilish reaksiyasida 5 ta elektron ishtirok etmoqda.

Ekvivalentlar qonuniga muofiq n (Fe) = n (1/5 MnO_4^-). Ekvivalent miqdor, odatdagidek, ekvivalent molyar konsentratsiyani tegishli eritmaning hajmiga ko'paytmasi ko'rinishida ifodalanadi:

$$c(Fe^{2+})\ V(Fe^{2+}) = c(1/5MnO_4^-)\ V(MnO_4^-),$$
$$c(Fe^{2+}) = c(1/5MnO_4^-)\ V(MnO_4^-) / V(Fe^{2+}).$$

Tahlil etiluvchi eritma alikvota hajmini va titrant hajmini $V(Fe^{2+})$, $V(MnO_4^-)$ hamda titrant eritmasi konsentratsiyasini $c(1/5\ MnO_4^-)$ bilgan holda dastlabki tahlil etiluvchi eritmadagi aniqlanuvchi modda konsentratsiyasi $c(Fe^{2+})$ hisoblanadi. Dastlabki tahlil etiluvchi eritmaning bir detsimetr kub hajmida temir (II) ning massasi *m* quyidagicha hisoblanadi:

$$m = c(Fe^{2+})\ M(Fe^{2+})\ V.$$

Titrlashni bevosita usulini qo'llash imkoni bo'lmaganda, *oksidlanish-qaytarilish bo'yicha qoldiqni titrlash usuli* qo'llanadi.

Aniqlanuvchi *X* tarkibiy qism bo'lgan tahlil etiluvchi eritmaning alikvota hajmiga *A* moddaning stexiometrik nisbatidan ortiq, ammo aniq miqdori qo'shiladi va *X* ning *A* bilan reaksiyasi oxirigacha borguncha bir oz muddat kutiladi. *A* moddaning reaksiyadan ortgan qoldig'i *T* titrantning standart eritmasi bilan titrlanadi.

Masalan, sulfid-ionini yodimetrik titrlash uchun sulfid-ionlari bo'lgan tahlil etiluvchi eritmaga iod eritmsini ortiqcha, ammo aniq miqdori qo'shilganda, quyidagi reaksiya boradi:

$$S^{2-} + J_2 = S + 2J^-$$

Reaksiyadan ortib qolgan iodning qoldig'i natriy tiosulfatning standart eritmasi bilan titrlanadi:

$$2Na_2S_2O_3 + J_2 = Na_2S_4O_6 + 2NaJ$$

Hisoblashlar ekvivalentlar qonuni asosida, quyidagi yarim reaksiyalarni e'tiborga olib bajariladi:

$$S^{2-} - 2e^- = S; \quad z = n = 2$$
$$J_2 + 2e^- = 2J^-; \quad z = n = 2$$
$$2S_2O_3^{2-} - 2e^- = S_4O_6^{2-}; \quad z = n/_2 = {}^2/_2 = 1$$

Oxirgi yarim reaksiyada ikkita tiosulfat ioni birgalikda ikkita elektron bermoqda, shu bois bitta tiosulfat ioni uchun $z = n/2 = 2/2 = 1$. Bunday holatda an'anaviy belgilashlar asosida:

$$n\,(1/2\,J_2) = n\,(1/2\,S^{2-}) + n\,(Na_2S_2O_3),$$
$$c(1/2\,S^{2-})\,V\,(S^{2-}) = c(1/2\,J_2)\,c(J_2) - c(Na_2S_2O_3)\,V\,(Na_2S_2O_3),$$
$$c(1/2\,S^{2-}) = [c(1/2\,J_2)\,V\,(J_2) - c(Na_2S_2O_3)\,V\,(Na_2S_2O_3)] / V\,(S^{2-}),$$
$$m = c(1/2\,S^{2-})\,M\,(1/2S^{2-})\,V$$

bunda V – dastlabki tahlil etiluvchi eritmaning umumiy hajmi.

Oksidlanish-qaytarilish bo'yicha mahsulotni titrlash usuli – oksidlanish-qaytarilish reaksiyasida ishtirok etadigan yoki oksidlanish-qaytarilish reaksiyasiga kirishmaydigan moddalarni aniqlashda ishlatiladi.

Masalan, vodorod peroksidi iodometrik usulda titrlanganda aniqlanuvchi vodorod peroksidni sulfat kislota saqlagan eritmasining alikvota hajmiga, stexiometrik nisbatdan ortiqcha miqdorda kaliy yodid qo'shilganda quyidagi reaksiya boradi:

$$H_2O_2 + 2J^- + 2H^+ = J_2 + 2H_2O$$

Alikvota hajmdagi vodorod peroksidga ekvivalent miqdorda ajralib chiqqan mahsulot, ya'ni yod natriy tiosulfatning standart eritmasi bilan titrlanadi:

$$2Na_2S_2O_3 + J_2 = Na_2S_4O_6 + 2NaJ$$

Hisoblashlar bevosita titrlashdagi kabi ekvivalentlar qonuni asosida, vodorod peroksid molekulasi ikkita elektron olgani (z=n=2); ikkita yodi-ioni esa, molekular iod J_2 ga aylanish jarayonida birgalikda ikkita elektron yo'qotgani (z=n=2), tiosulfat-ioni uchun yuqorida bayon etilgandek, z = 1 ekanligini e'tiborga olib bajariladi.

Oksidlanish-qaytarilish bo'yicha mahsulotni titrlash usulida, oksidlanish-qaytarilish xossasiga ega bo'lmagan, karbonatlarni ham aniqlash mumkin. Masalan, kalsiy karbonat tarkibidagi karbonat-ionini aniqlash uchun kalsiy karbonat kislotada eritiladi:

$$CaCO_3 + 2H^+ = Ca^{2+} + CO_2 + H_2O$$

So'ngra kalsiy kationlari kalsiy oksalat holida cho'ktiriladi:

$$Ca^{2+} + C_2O_4^{2-} = CaC_2O_4\downarrow$$

Hosil bo'lgan kalsiy oksalat cho'kmasi ajratiladi, yuviladi va kislotada eritiladi:

$$CaC_2O_4 + 2H^+ = Ca^{2+} + H_2C_2O_4$$

Hosil bo'lgan shovul kislotasi kaliy permanganatning standart eritmasi bilan titrlanadi:

$$5H_2C_2O_4 + 2KMnO_4 + 2H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 10CO_2 + 8H_2O$$

Tahlil etiluvchi eritmadagi kalsiy-ionlariga ekvivalent miqdorda hosil bo'lgan shovul kislotasining bitta molekulasi oksidlovchi MnO_4^- ga ikkita elektron beradi:

$$H_2C_2O_4 - 2e^- = 2CO_2 + 2H^+$$

Shuning uchun z = 2, ya'ni ekvivalent omili 1/2. Kal permanganat uchun yuqorida ko'rsatilgandek, z = 5 (ekvivale

omili 1/5). Ko'rsatilgan omillarni hisobga olgan holda ekvivalentlar qonuni asosida odatdagidek hisoblashlar bajariladi (hadlar belgilari avvalgidek ma'nolarga ega)

$$n(CaCO_3) = n(H_2C_2O_4),$$
$$n(1/2\ H_2C_2O_4) = n(1/5\ KMnO_4),$$
$$n(1/2\ H_2C_2O_4) = c(1/5\ KMnO_4)\ V(KMnO_4),$$
$$n(H_2C_2O_4) = 0{,}5\ n(1/2\ H_2C_2O_4),$$
$$n(CaCO_3) = 0{,}5\ c(1/5\ KMnO_4)\ V(KMnO_4),$$
$$m(CaCO_3) = n(CaCO_3)\ M(CaCO_3) = 0{,}5\ c(1/5\ KMnO_4)V \times \times (KMnO_4)\ M(CaCO_3).$$

4.5. OKSIDLANISH-QAYTARILISH USULIDA TITRLASH INDIKATORLARI

Oksidlanish-qaytarilish usulida titrlash indikatorlarini tasnifi. Titrimetrik redoks–usullarda TSN indikatorlar vositasida aniqlanadi. Indikator vazifasini oksidlanish-qaytarilish reaksiyasida qatnashayotgan titrantning o'zi bajarishi ham mumkin yoki maxsus indikator qo'shiladi. Shunga ko'ra redoksimetriyada qo'llaniladigan indikatorlar quyidagicha tasniflanadi:

Oksidlanish-qaytarilish reaksiyasida reagent sifatida qatnashuvchi indikator. Bunga - permanganatometriya usulidagi kaliy permanganat $KMnO_4$ misol bo'ladi. Kaliy permanganat eritmasi qizil-binafsha rangda bo'lib, EN keyin titrlanuvchi eritmaga tushgan ortiqcha bir tomchisi och pushti rangni namoyon qiladi. Titrlanuvchi eritmada barqaror (aralashtirganda o'chmaydigan) pushti rang hosil bo'lguncha titrlash davom ettiriladi.

Oksidlanish-qaytarilish reaksiyasida qatnashayotgan oksidlovchi yoki qaytaruvchi bilan spetsifik reaksiyaga kirishib, rangli birikma hosil qiluvchi, moddalar redoks-indikatorlar deyiladi.

Masalan, kraxmalni yangi tayyorlangan eritmasiga molekular yod a'sir ettirilganda ko'k rang namoyon bo'ladi.

Yana bir misol, temir (III) ionini titrlash jarayonida indikator sifatida qo'llangan tiotsianat-ioni NCS^- temir (III) ioni bilan kompleks ionini hosil qilib, yorqin qizil rang namoyon etadi. Masalan, temir (III) ioni tarkibida titan (III) ioni bo'lgan titrant bilan titrlanganda quyidagi reaksiya boradi:

$$Fe^{3+} + Ti^{3+} = Fe^{2+} + Ti^{4+}$$

Titrlanuvchi eritmaga ammoniy yoki kaliy tiotsianat qo'shilganda temir (III) ning tiotsianatli kompleksi hosil bo'lishi hisobiga eritma qizil rangda bo'ladi. Titrlash jarayonida temir (III) temir (II) ga aylanadi. EN da temir (III) eritmada qolmaydi, shuning uchun eritmaning qizil rangi o'chib ketadi.

Eritma oksidlanish-qaytarilish potensialining muayyan qiymatida oksidlanib yoki qaytarilib o'z rangini o'zgartiradigan moddalar, redoks-indikatorlar yoki oksidlanish-qaytarilish indikatorlari deyiladi. Boshqacha aytganda, EN da yoki uning yaqinida oksidlanish yoki qaytarilish natijasida rangini o'zgartiruvchi indikator – *redoks-indikator* deyiladi.

Oksidlanish-qaytarilish indikatorlarini qaytar va qaytmas turlari mavjud. Qaytar indikatorlar EN da yoki uning yaqinida rangini o'zgartirib yana o'z rangiga qaytishi mumkin. Bunda uning molekulasi buzilib ketmaydi. Qaytmas indikatorning rangi EN yoki uning yaqinida, eritmaning potensiali muayyan qiymatga yetganda qaytmas tarzda o'zgaradi va indikatorning tuzilishi buzilib ketadi.

Qaytar redoks-indikatorlar. Bunday indikatorning oksidlangan va qaytarilgan shakllari turli rangda bo'ladi. Indikatorning rangi eritma potensialining muayyan qiymatida o'zgaradi.

Redoks-indikator rangining o'zgarishiga sabab bo'lgan yarim reaksiyani quyidagicha yozish mumkin:

$$Ind_{ox} + ne^- = Ind_{red}$$

bunda, Ind_{ox} va Ind_{red} – indikatorning oksidlangan va qaytarilgan shakllari.

Ind_{ox} / Ind_{red} redoks-juftning oksidlanish-qaytarilish potensiali (E) Nernst tenglamasi bilan ifodalanib, xona haroratida bu ifoda quyidagicha yoziladi:

$$E = E° + (0,059 / n) \lg ([Ind_{ox}] / [Ind_{red}])$$

bunda, E° – muayyan redoks-juftning standart oksidlanish-qaytarilish potensiali. Kislota-asosli indikatorlarda bo'lgani kabi indikatorning ikki xil shakllarini, rang intensivligi taqriban bir xil bo'lganda aralash rang kuzatiladi. Inson ko'zi ranglarni biri ikkinchisidan 10 marta kuchli bo'lgan holatda, bir rangning ikkinchisidan ustunligini sezaoladi, ya'ni ($[Ind_{ox}]$ / $[Ind_{red}]$) = 10 bo'lganda indikatorning oksidlangan shakli va ($[Ind_{ox}]$ / $[Ind_{red}]$) = 0,1 bo'lganda qaytarilgan shaklning rangi namoyon bo'ladi. Binobarin, indikatorning oksidlangan shakli muvozanat potensialining quyidagi qiymatida namoyon bo'ladi:

$$E \geq E° + (0,059 / n) \lg 10 = E° + 0,059 / n.$$

Indikator qaytarilgan shaklining rangi esa muvozanat potensialining quyidagi qiymatida namoyon bo'ladi:

$$E \leq E° + (0,059 / n) \lg 0,1 = E° - 0,059 / n.$$

Ikkala ifodani birlashtirsak, redoks-indikatorning rang o'zgarishidan sohasi muvozanat potensialining ifodasi kelib chiqadi:

$$E = E° \pm 0,059/ n,$$

ya'ni, indikator eritma potensialining qiymati E° + 0,059 / n voltdan E° - 0,059 /n voltgacha oralig'da o'zgarganda bir rangdan ikkinchi rangga o'tadi. Oksidlangan va qaytarilgan shakl konsentratsiyalari teng bo'lgandagi eritma potensiali

$$E = E° \pm (0,059/n) \lg 1 = E°$$

qiymatida indikator rangining keskin o'zgarishi kuzatiladi.

Redoks-indikatorlarning ko'p turlari mavjud bo'lib, 4.1-jadvalda misol tariqasida oksidlanish-qaytarilish indikatorlaridan namunalar keltirilgan.

4.1-jadval

Oksidlanish-qaytarilish indikatorlarining ba'zi namunalari

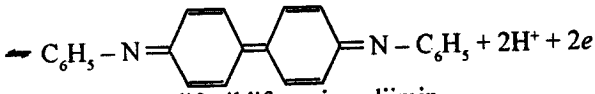
Indikator	E°,V	Indikator shakllarining ranglari	
		Oksidlangan	Qaytarilgan
Neytral qizil	-0,325 (pH=7) 0,240 (pH=0)	qizil	rangsiz
Indigokarmin	-0,125 (pH=7) 0,291 (pH=0)	ko'k	rangsiz
Metilen ko'ki	0,011 (pH=7) 0,532 (pH=0)	ko'k	rangsiz
Toluilen ko'ki	0,115 (pH=7) 0,601 (pH=0)	ko'k	rangsiz
Viriamin ko'ki	0,71	binafsha	rangsiz
Difenilamin	0,76	binafsha	rangsiz
Difenilbenzidin	0,76	binafsha	rangsiz
p-Etoksixrizoidin	0,76	och sariq	qizil
Difenilamin-4-sulfon kislota	0,84	ko'k-binafsha	rangsiz
N-fenilantranil kislota	1,00	binafsha	rangsiz
Ferroin	1,06	och havorang	qizil
Nitroferroin	1,25	och havorang	qizil

Qaytar holda rangi o'zgaruvchan redoks-indiktorlarning dastlabki vakili difenilamin C_6H_5-NH-C_6H_5. Oksidlovchi ta'sirida difenilamin quyidagi yarim reaksiyada ko'rsatilgandek o'zgarishi faraz etilgan:

$$\underset{\text{Rangsiz difenilamin}}{2C_6H_5\text{–NH–}C_6H_5} \rightarrow \underset{\text{Rangsiz difenilbenzidin}}{C_6H_5\text{ –NH–}C_6H_4\text{–}C_6H_4\text{–NH–}C_6H_5} + 2H^+ + 2e^-$$

Bu jarayon qaytmas bo'lib, hosil bo'lgan difenilbenzidin quyidagi sxemada qaytar oksidlanib,

$$\underset{\text{Rangsiz difenilbenzidin}}{C_6H_5\text{–NH–}C_6H_4\text{–}C_6H_4\text{–NH–}C_6H_5} \rightleftarrows$$



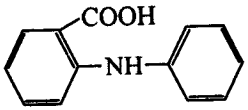
Binafsha difenildifenoxinondiimin

binafsha rangli** oksidlangan shaklni hosil qiladi. Indikatorning rang o'zgarish oralig'i $\Delta E = 0,76 \pm 0,0295$ V.

Shunga ko'ra, qaytar indikator difenilamin emas, balki difenilbenzidin oksidlanib difenildifenoxinondiiminga o'tadi.

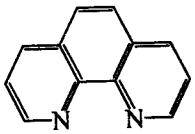
Redoks-indikator sifatida difenilaminning kamchiligi - suvda oz eruvchanligi (odatda, uni konsentrik sulfat kislotadagi 1% eritmasi tayyorlanadi).

N-fenilantranil kislotasi (2-difenilaminokarbon kislota) ham redoks-indikator sifatida ishlatiladi:



Bu indikatorning oksidlangan shakli binafsha-qizil rangga ega. Rang o'zgarish potensial oralig'i farqi $E = 1,00 \pm 0,059$ V. Difenilamindan farqli ravishda N-fenilantranil kislotasi suvda eriydi, shuning uchun uning suvdagi 0,2% yoki 0,2% soda eritmasidagi 0,13% eritmasi tayyorlanadi.

Ferroin indikatori temir (II) ni ortofenantrolin bilan hosil qilgan $[FeL_3]$ tarkibli kompleksi bo'lib, undagi L-ortofenantrolin (1,10-fenantrolin) molekulasi



Ferroin qaytar oksidlanish-qaytarilish xususiyatiga ega:

$$[FeL_3]^{3+} + e^- \rightarrow [FeL_3]^{2+}$$

Oksidlangan shakl (och havorang) Qaytarilgan shakl (qizil)

** Kislotali muhitda nitrat-ionlari ishtirokida difenilamin ko'k rang namoyon etadi.

Rangini o'zgartirish potensiali E = 1,06. Ferroin redoks-indikator sifatida qator afzalliklarga ega: eritmalari turg'un; eritmalarining oksidlangan shakli kuchli oksidlovchilar ta'siriga chidamli; rangdagi keskin o'zgarish qaytar bo'lib, qisqa muddat ichida amalga oshadi; 60° gacha isitilgan eritmalarni ham titrlashda ishlatish mumkin.

Indikator eritmasini tayyorlash uchun 1,624 g fenantrolin gidroxloridi va 0,695 g $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 100 sm^3 suvda eritiladi.

Qaytmas oksidlanish-qaytarilish indikatorlari. Metiloranj, metil qizili, neytral qizili kabi indikatorlar qaytmas oksidlanish-qaytarilish indikatorlariga kiradi. Eritmaning potensiali EN da tegishli qiymatiga yetganda indikatorlar qaytmas oksidlanib, ularga xos bo'lgan rang o'chib ketadi va qayta paydo bo'lmaydi.

Oksidlanish-qaytarilish indikatorlarining boshqa xil tasnifi. Yuqorida bayon etilganlardan tashqari oksidlanish-qaytarilish usulida titrlash indikatorlarining quyidagi tasnifi ham mavjud:

1. Difenilamin va difenilbenzidin birikmalariga mansub indikatorlar.
2. Uchfenilmetanli birikmalar va boshqa bo'yoqlarga mansub indikatorlar guruhi.
3. Temirning diiminli xelat komplekslari.
4. Spetsifik ta'sirga ega bo'lgan indikatorlar.
5. Destruksiyaga uchrovchi qaytmas indikatorlar.
6. Turli boshqa indikatorlar.
7. Aralash indikatorlar.

4.6. REDOKSIMETRIK TITRLASH EGRISI

Titrlanuvchi eritmaning muvozanat oksidlanish-qaytarilish potensiali qiymatini eritmaga qo'shilgan titrant hajmidan o'zgarish grafigi *redoksimetrik titrlash egrisi* deyiladi.

Odatda, redoksimetrik titrlash egrisi E ~ V(T) koordinatalarida chiziladi, bunda E - titrlashning ayni nuqtasidagi titrlanuvchi eritmaning muvozanat oksidlanish-qaytarilish potensiali, V(T) - qo'shilgan titrant hajmi. Eritmaning oksidlanish-qaytarilish potensiali reaksiya-

da qatnashuvchi oksidlangan va qaytarilgan shakllar nisbatiga bog'liq bo'lgani sababli titrlash egrisini $E \sim f$ koordinatalarida ham tasvirlash mumkin, bunda f – eritmaning titrlanish darajasi. Binobarin, eritma potensialining o'zgarishi reagentlar konsentratsiyalari o'zgarishidan darak beradi. EN yaqinida redoks-juftlarning oksidlangan va qaytarilgan shakl konsentratsiyalarida keskin o'zgarishi bo'lishi sababli eritma potensialining keskin o'zgarishi ham EN da sodir bo'ladi. Shuning uchun konsentratsiyalarni aynan shu kichik oralig'ida, redoksimetrik titrlash egrisida potensialning sakrashi kuzatiladi.

Indikatorni to'g'ri tanlash maqsadida redoksimetrik titrlash egrilari nazariy hisoblanadi. Tanlangan indikatorning rangi o'zgaradigan potensial oralig'i titrlash egrisining potensial sakrashi oralig'ida bo'lishi shart.

Agar titrlashda, permanganatometrik usuldagi kabi, redoks-indikator qo'llanmasa titrlash egrisini hisoblash amaliy emas, faqat nazariy ahamiyatga ega bo'ladi.

Qaytaruvchi temir (II) suvli eritmasini oksidlovchi seriy (IV) tuzining suvdagi eritmasi bilan redoksimetrik titrlash misolida titrlash egrisining nazariy hisobini ko'rib chiqamiz. Titrlash jarayoni quyidagi oksidlanish-qaytarilish reaksiyasi asosida boradi:

$$\underset{X}{Fe^{2+}} + \underset{T}{Ce^{4+}} = Fe^{3+} + Ce^{3+}$$

Mazkur oksidlanish-qaytarilish reaksiyasida faqat bitta elektron ishtirok etmoqda $n = 1$.

Fe^{2+} ionining dastlabki konsentratsiyasi $c(X)=c(Fe^{2+})=0,1$ mol/dm^3, titrantning konsentratsiyasi $c(T) = c(Ce^{4+}) = 0,1$ mol/dm^3, titrlanuvchi eritmaning dastlabki hajmi $V(X) = V(Fe^{2+}) = 100$ sm^3 $= 0,1$ dm^3 va qo'shilayotgan titrantning hajmi $V(T)$ deb hisoblaylik. Seriy (IV) sulfatning sulfat kislotadagi eritmasi – titrant, temir (II) tuzining eritmasi – titrlanuvchi eritma.

Oksidlanish-qaytarilish reaksiyasida qatnashayotgan ikkala redoks-juft oksidlanish-qaytarilish potensiallari Nernst tenglamasi bilan hisoblanadi:

$$E_1 = E_1^\circ + 0{,}059 \lg ([Ce^{4+}] / [Ce^{3+}]) \quad E_1^\circ = 1{,}44 \text{ V},$$
$$E_2 = E_2^\circ + 0{,}059 \lg ([Fe^{3+}] / [Fe^{2+}]) \quad E_2^\circ = 0{,}77 \text{ V}.$$

Keltirilgan standart oksidlanish-qaytarilish potensiallar qiymatlari xona haroratida o'lchangan.

Titrlash jarayonida muvozanat qaror topgani sababli ikkala redoks-juft muvozanat potensiallari tenglashib eritmaning oksidlanish-qaytarilish potensiali $E = E_1 = E_2$ ga tenglashadi.

Dastlabki eritmaning potensiali. Dastlabki eritmada Fe^{3+}/ Fe^{2+} redoks-juftning faqat qaytarilgan shakli Fe^{2+} mavjud. Oksidlangan shakl Fe^{3+} ning muvozanat konsentratsiyasi g'oyatda kam va noma'lum. Shuning uchun dastlabki eritma oksidlanish-qaytarilish muvozanat potensialini hisoblash imkoni yo'q.

Titrlanuvchi eritmaning ekvivalent nuqtagacha potensial qiymatlari. Titrlanuvchi eritmaga titrant qo'shilganda eritmada Fe^{3+}/ Fe^{2+} redoks-juftning ikkala shakli mavjud bo'ladi. Ce^{4+} / Ce^{3+} redoks-juftning oksidlangan shakli amalda mavjud emas, chunki qo'shilgan Ce^{4+} ning barchasi Ce^{3+} ga aylangan. Titrantning qo'shilgan har bir ulushidan so'ng eritmada muvozanat o'rnatiladi. Eritmaning potensiali $E = E_1 = E_2$ ga tenglashadi. Ammo oksidlangan shakl $[Ce^{4+}]$ g'oyatda oz va noma'lum bo'lganligi uchun E_1 qiymatni hisoblash imkoni yo'q. Shuning uchun EN gacha eritmaning potensiali Fe^{3+}/Fe^{2+} redoks-juft bo'yicha Nernst tenglamasi bilan hisoblanadi:

$$E = E_2^\circ = 0{,}77 + 0{,}059 \lg ([Fe^{3+}]) / [Fe^{2+}])$$

Fe^{2+} va Fe^{3+} muvozanat konsentratsiyalari mos ravishda

$$[Fe^{2+}] = [c(X)\ V(X) - c(T)\ V(T)] / [V(X) + V(T)],$$
$$[Fe^{3+}] = c(T)\ V(T) / [V(X) + V(T)].$$

Binobarin,

$$E = 0{,}77 + 0{,}059 \lg \{c(T)\ V(T) / [c(X)\ V(X) - c(T)\ V(T)]\}.$$

Ekvivalent nuqta uchun eritma potensialini hisoblash. EN da temir (II) ionlarining hammasi temir (III) gacha titrlangan. Eritmada

temir (III) va seriy (III) ekvivalent miqdorlarda mavjud. Temir (II) va seriy (IV) konsentratsiyalari eritmada juda oz va noma'lum bo'lgani uchun eritmaning potensialini alohida redoks-juftlarga mansub Nernst tenglamasi bilan hisoblash imkoni yo'q. Bunday holatda quyidagicha ish ko'ramiz. Muvozanat holatida $E = E_1 = E_2$ ekanligini nazarda tutib

$$2E = E_1^\circ + E_2^\circ + 0{,}059 \lg ([Ce^{4+}] \cdot [Fe^{3+}] / [Ce^{3+}] \cdot [Fe^{2+}]).$$

Muvozanat holatida $[Fe^{3+}] = [Ce^{3+}]$ va $[Ce^{4+}] = [Fe^{2+}]$ bo'lgani uchun

$$2E = E_1^0 + E_2^\circ; \; E = (E_1^0 + E_2^\circ) / 2 = (1{,}44 + 0{,}77) / 2 = 1{,}105 \text{ V}.$$

Ekvivalent nuqtadan keyin eritmaning potensialini hisoblash.

EN dan keyin titrantni qo'shish davom ettirilganda eritmada Fe^{3+}, Ce^{3+} va Ce^{4+} mavjud bo'ladi; $[Fe^{2+}]$ konsentratsiyasi g'oyatda oz va noma'lum.

Shuning uchun eritmaning potensiali E Ce^{4+}/Ce^{3+} redoks-jufti bo'yicha Nernst tenglamasi bilan hisoblanadi:

$$E = E_1 = 1{,}44 + 0{,}059 \lg ([Ce^{4+}] / [Ce^{3+}]).$$

$[Ce^{4+}]$ va $[Ce^{3+}]$ konsentratsiyalari mos ravishda:

$$[Ce^{4+}] = [C(T)\,V(T) - C(X)\,V(X)] / [V(X) + V(T)],$$
$$[Ce^{3+}] = c(X)\,V(X) / [V(X) + V(T)].$$

Binobarin:

$$E = 1{,}44 + 0{,}059 \lg \{[c(T)\,V(T) - c(X)\,V(X)] / c(X)\,V(X)\}.$$

Hosil qilingan tenglamalar bo'yicha titrlashning turli lahzalariga tegishli titrlanuvchi eritmaning potensial qiymatlarini hisoblaymiz (4.2-jadval).

4.2-jadval

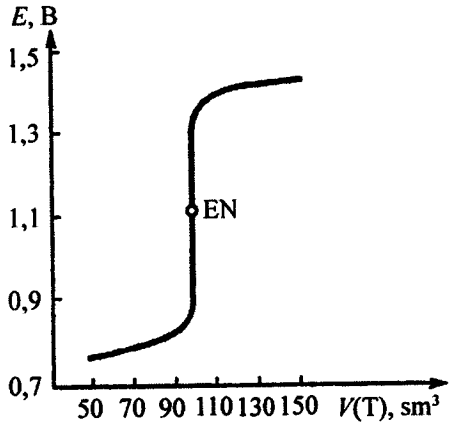
Temir (II) eritmasini seriy (IV) sulfat eritmasi bilan titrlashning turli lahzalari uchun eritma potensiali *E* ni hisoblangan qiymatlari

V (T), sm^3	$[Fe^{3+}] / [Fe^{2+}]$	$[Ce^{4+}] / [Ce^{3+}]$	E,V
50	1	–	0,770
70	2,33	–	0,792
90	9	–	0,826
99	99	–	0,888
99,90	999	–	0,947
99,95	1999	–	0,965
100	–	–	1,105
100,05	–	0,0005	1,245
100,10	–	0,001	1,263
101	–	0,01	1,322
110	–	0,10	1,381
130	–	0,30	1,415
150	–	0,50	1,422

4.2-jadvaldagi natijalar bo'yicha 0,1 mol / dm^3 temir (II) eritmasini 0,1 mol / dm^3 seriy (IV) sulfat eritmasi bilan titrlash egrisi chiziladi. Mazkur, nazariy titrlash egrisi 4.1- rasmda ko'rsatilgan.

Titrlash egrisining shakli redoks-juft konsentratsiyalarining absolut qiymatiga emas, balki ularni nisbatiga bog'liq, ekanligi 4.1-jadvalda keltirilgan natijalarni hisoblash formulalaridan ko'rinib turibdi.

Mazkur tasvirda egrilik EN ga nisbatan deyarli simmetrik ko'rinishda, egrilikdagi E qiymatlarni sakrashi ΔE eritma potensiallarini -0,90 - 1,30 V oralig'ida, ya'ni $\Delta E = 1,30 - 0,9 = 0,4$ V qiymatga ega. Binobarin TSN ni topish uchun standart oksidlanish-qaytarilish potensiali 0,90 – 1,30 V oralig'ida bo'lgan indikatorlarni qo'llash mumkin. Bunday indikatorlarga jumladan: N-fenilantranil kislotasi ($E°$ = 1,00 V) va ferroin ($E°$ = 1,06 V) kiradi. Ammo difenilamin indikatorini qo'llab bo'lmaydi. Chunki uning standart potensiali $E°$ = 0,76 V titrlash egrisining potensial sakrashi oralig'idan tashqarida.



4.1-rasm. **100 sm³ temir (II) eritmasini seriy (IV) sulfat eritmasi bilan nazariy titrlash egrisi:**

E – eritmaning potensiali; V(T) – titrantning qo'shilgan hajmi; EN – ekvivalent nuqta.

Titrlashning turli lahzalarida eritmaning muvozanat potensialini hisoblash uchun ishlatilgan formulalar eng sodda redoksimetrik titrlash uchun chiqarilgan bo'lib, unda qaytaruvchidan oksidlovchiga faqat bitta elektron o'tgan va oksidlanish-qaytarilish reaksiyasida vodorod yoki gidroksil-ionlari ishtirok etmagan. Murakkabroq oksidlanish-qaytarilish titrlash egrisining turli nuqtalariga tegishli eritmaning muvozanat potensiallari tegishli oksidlanish-qaytarilish reaksiyasining o'ziga xos xususiyatlarini e'tiborga olib hisoblanadi. Ammo oksidlanish-qaytarilish titrlash egrisini tuzishga doir: titrlashning istalgan lahzasida muvozanat qaror topgani sababli ikkala redoks-juft potensiallarining o'zaro tengligi; titrlanuvchi eritmaning EN gacha bo'lgan muvozanat potensiali titrlanuvchi modda redoks-juftiga mansub Nernst tenglamasi bo'yicha hisoblash lozimligi; EN ga tegishli potensialni hisoblash uchun ikkala redoks-juft oksidlanish-qaytarilish potensiallarining qiymatlarini muayyan sxema bo'yicha jamlash kabi umumiy mantiq saqlanadi.

Oksidlanish-qaytarilish reaksiyasida vodorod va gidroksil-ionlari

ishtirok etmaganda eritmaning EN ga mansub potensiali (4.1) tenglama bo'yicha hisoblanadi:

$$E = (n_1 E_1^0 + n_2 E_2^\circ) / (n_1 + n_2). \qquad (4.1)$$

Bunda E_1° va E_2° – reaksiyada qatnashayotgan ikkala redoks-juftning standart potensiallari, n_1 va n_2 – mos ravishda redoks-juftning bergan yoki qabul qilgan elektronlar soni.

Masalan, quyidagi oksidlanish-qaytarilish reaksiyasida

$$Sn^{2+} + Fe^{3+} = Sn^{4+} + Fe^{2+}$$

ikkita redoks-juft ishtirok etmoqda:

$Sn^{2+} - 2e^- = Sn^{4+}$;	$n_1 = 2$;	$E_1^\circ = 0{,}15$ V,
$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$;	$n_2 = 1$;	$E_2^\circ = 0{,}771$ V.

EN dagi potensial quyidagicha hisoblanadi:

$$E = (2 \cdot 0{,}15 + 1 \cdot 0{,}771) / (2+1) = 0{,}357 \text{ V}.$$

Quyidagi umumlashgan oksidlanish-qaytarilish reaksiyasida

$$n_2\, Red_1 + n_1\, Ox_2 = n_2\, Ox_1 + n_1\, Red_2$$

ikkita redoks juft ishtirok etmoqda

$$Red_1 + n_1 e^- = Ox_1, \quad E_1 = E_1^0 + (0{,}059 / n_1) \lg ([Ox_1] / [Red_1]),$$
$$Ox_2 + n_2 e^- = Red_2, \quad E_2 = E_2^0 + (0{,}059 / n_2) \lg ([Ox_1] / [Red_2]).$$

EN dagi muvozanat holatda ikkala redoks-juft potensiallari bir xil bo'lib, eritmaning potensiali $E = E_1 = E_2$ tengligini hisobga olib ikkala tenglamalarni berilgan n_1 va qabul qilingan n_2 elektronlar soniga ko'paytmalari yig'indisini ifodalaymiz:

$$n_1 E_1 + n_2 E_2 = n_1 E_1^0 + n_2 E_2^\circ + 0{,}059 \lg ([Ox_1]\,[Ox_2] / [Red_1][Red_2]).$$

Reaksiyaning stexiometrik koeffitsiyentlariga ko‘ra EN da

$$n_1 [Red_1] = n_2 [Ox_2],$$
$$n_1 [Ox_1] = n_2 [Red_2].$$

Binobarin,

$$n_1 E_1 + n_2 E_2 = (n_1 + n_2) E = n_1 E_1^\circ + n_2 E_2^\circ$$
$$E = (n_1 E_1^\circ + n_2 E_2^\circ)/(n_1 + n_2)$$

Hosil bo‘lgan tenglik (4.1) tenglamaga muofiq; ikkala redoks - juft elektronlar soni bir xil bo‘lganda, ya’ni $n_1 = p_2$ bo‘lsa, (4.1) tenglama soddalashib quyidagi (4.2) ko‘rinishda bo‘ladi

$$E = (E_1^\circ + E_2^\circ)/2. \qquad (4.2)$$

Tarkibida temir (II) bo‘lgan eritmani kaliy dixromat standart eritmasi bilan kislotali sharoitda, oksidlanish-qaytarilish reaksiyasida vodorod-ionlari ishtirok etayotgan, berilgan va qabul qilingan elektronlar soni bir xil bo‘lmagan murakkabroq titrlash egrisini ko‘rib chiqamiz.

Kislotali sharoitda temir (II) eritmasini kaliy dixromat eritmasi bilan titrlash egrisi. Titrlash quyidagi reaksiya bo‘yicha boradi:

$$6Fe^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ = 6Fe^{3+} + 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

Ikkala redoks-juft yarim reaksiyalari va muvozanat oksidlanish-qaytarilish potensiallari quyidagicha: (standart oksidlanish-qaytarilish potensiallarining xona haroratidagi qiymatlari keltirilgan) *birinchi redoks-juft* $Cr_2O_7^{2-}$, H^+ / Cr^{3+} uchun:

$Cr_2O_7^{2-} + 6e^- + 14H^+ = 2Cr^{3+} + 7H_2O$; $n_1 = 6$;
$E_1 = E_1^\circ + (0{,}059 / 6) \lg ([Cr_2O_7^{2-}] \cdot [H^-]^{14} / [Cr^{3+}]^2)$; $E_1^\circ = 1{,}33$ V;

ikkinchi redoks-juft Fe^{3+} / Fe^{2+} uchun

$$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+};\ n_2 = 1$$
$$E_2 = E_2^\circ + 0{,}059 \lg ([Fe^{3+}] / [Fe^{2+}]);\ E_2^\circ = 0{,}77\ V.$$

Ba'zi ma'lumotlarga ko'ra 1 mol/dm^3 H_2SO_4 eritmasida Fe^{3+} / Fe^{2+} redoks-juftning standart potensiali $E^\circ = 0{,}68$ V. Redoksimetrik titrlash egrisini hisoblashda biz $E^\circ = 0{,}77$ V qiymatini qo'lladik.

Dastlabki shartlar: c(X) = c(Fe^{2+}) - 0,05 mol/dm^3; c(T) = c($^1/_6K_2Cr_2O_7$) = 0,05 mol/dm^3; V(X) = V(Fe^{2+}) = 100 sm^3 = 0,1 dm^3; V(T) = V($K_2Cr_2O_7$) - qo'shilayotgan titrantning hajmi (o'zgaruvchan qiymatda); c(H^+) = 1 mol/dm^3.

Ekvivalent nuqtagacha bo'lgan lahzalarda eritmaning potensialini hisoblash. Titrant qo'shila boshlangach, EN gacha kislota muhitidagi titrlanayotgan eritmada Fe^{2+}, Fe^{3+} va Cr^{3+} kationlari mavjud. Birinchi redoks-juftning oksidlangan shakli $Cr_2O_7^{2-}$ eritmada yo'q. Eritmaning potensiali E dastlabki eritmadagi redoks-juftga mansub Nernst tenglamasi bilan hisoblanadi:

$$E = 0{,}77 + 0{,}059 \lg ([Fe^{3+}] / [Fe^{2+}])$$

Eritmaning ekvivalent nuqtadagi potensialini hisoblash. EN da Fe^{3+} va Cr^{3+} kationlari va vodorod ionlari mavjud. $[Fe^{2+}]$ va $[Cr_2O_7^{2-}]$ konsentratsiyalari g'oyatda oz va ma'lum emas. Shuning uchun eritmaning potensialini hisoblashda yuqorida keltirilgan ikkala redoks-juft uchun Nernst tenglamasidan foydalanib bo'lmaydi.

EN dagi potensialni hisoblash uchun quyidagi amallarni bajaramiz. Madomiki, muvozanat holatda $E = E_1^\circ = E_2^\circ$ ekan, demak:

$$E = (n_1E_1 + n_2E_2) / (n_1 + n_2) = (6E_1 + E_2) / 7$$

$7E$ ga tent bo'lgan $6E_1 + E_2$ qiymatni topamiz:

$$7E = 6E_1^\circ + E_2^\circ + 0{,}059 \lg ([Cr_2O_7^{2-}]\,[H^+]^{14}\,[Fe^{3+}] / [Cr^{3+}]\,[Fe^{2+}]).$$

Reaksiyaning stexiometrik koeffitsiyentlariga muvofiq: EN da:

$$[Fe^{2+}] = 6[Cr_2O_7^{2-}]; \quad [Fe^{3+}] = 3[Cr^{3+}]$$

Binobarin

$$7E = 6E_1^\circ + E_2^\circ + 0{,}059 \lg ([H^+]^{14} / 2[Cr^{3+}]),$$
$$E = (6E_1^\circ + E_2^\circ) / 7 + (0{,}059 / 7) \lg ([H+]^{14} / 2[Cr^{3+}]).$$

EN dagi $[H^+]$ va $[Cr^{3+}]$ konsentratsiyalarini hisoblaymiz:

$$[H^+] = [c(N^+)\, V(X) - c(T)\, V(T)\, 14/6] / [V(X) + V(T)] =$$
$$= (1 \cdot 0{,}1 - 0{,}05 \cdot 0{,}1 \cdot 14/6)/(0{,}1 + 0{,}1) = 0{,}4415 \text{ mol/dm}^3,$$
$$[Cr^{3+}] = c(T)V(T)/3[V(X)+V(T)] = 0{,}05 \cdot 0{,}1/3 \cdot 0{,}2 = 0{,}0083 \text{ mol/dm}^3.$$

Eritmani EN dagi potensialining oxirgi qiymati

$$E = (6 \cdot 1{,}33 + 0{,}77)/7 + (0{,}059 / 7) \lg (0{,}4415^{14}/2 \cdot 0{,}0083) = 1{,}223 \text{ V}.$$

Eritmani ekvivalent nuqtadan keyingi potensiallarini hisoblash. EN dan keyin eritmada Fe^{3+}, Cr^{3+} va $Cr_2O_7^{2-}$ hamda vodorod-ionlari mavjud. Fe^{2+} konsentratsiyasi juda oz va ma'lum emas. Shuning uchun eritma potensialining EN dan keyingi qiymatlarini odatdagidek titrantga mansub Nernst tenglamasi bo'yicha hisoblanadi:

$$E = 1{,}33 + (0{,}059 / 6) \lg ([Cr_2O_7^{2}]\, [H^+]^{14} / [Cr^{3+}]^2)$$

bundagi *molar* konsentratsiyalar quyidagicha:

$$[H^+] = 0{,}4415\, V(EN) / [V(X) + V(T)];$$
$$[Cr^{3+}] = 0{,}0083\, V(EN) / [V(X) + V(T)];$$
$$[Cr_2O_7^{2-}] = [c(T)\, V(T) - c(X)\, V(X)] / 6[V(X) + V(T)].$$

EN da eritmaning hajmi: $V(EN) = 200 \text{ sm}^3 = 0{,}2 \text{ dm}^3$.

Titrlash egrisi. Chiqarilgan tenglamalar asosida titrlash egrisining turli lahzalari uchun eritma potensialining qiymatlari hisoblanib (4.3-jadval ga qarang), olingan natijalar asosida temir (II) ionlarini kaliy dixromatning standart eritmasi bilan titrlash egrisi tuziladi (4.2-rasm).

4.3-jadval

Temir (II) eritmasini kaliy dixromat eritmasi bilan titrlash egrisining turli lahzalari uchun hisoblangan eritmaning muvozanat potensiali E ning qiymatlari

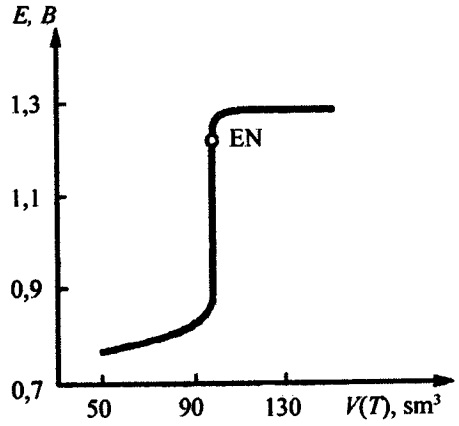
V (T), sm^3	$[Fe^{3+}]$ / $[Fe^{2+}]$	$[Cr_2O_7^{2-}]$ / mol / dm^3	E, V
50	1	–	0,770
70	2,33	–	0,792
90	9	–	0,826
99	99	–	0,888
99,90	999	–	0,947
99,95	1999	–	0,965
100	–	–	1,223
100,05	–	$2,083 \cdot 10^{-6}$	1,266
100,10	–	$4,16 \cdot 10^{-6}$	1,269
101	–	$4,15 \cdot 10^{-5}$	1,279
110	–	$39,68 \cdot 10^{-5}$	1,286
130	–	$10,869 \cdot 10^{-4}$	1,286
150	–	$16,667 \cdot 10^{-4}$	1,283

Mazkur tasvirda titrlash egrisi EN ga nisbatan nosimmetrik ekanligi ko'rinib turibdi egrilikdagi potensialni sakrash qiymati ~0,95 V dan ~0,130 V oralig'ida bo'lib, EN da 1,223 V ga teng. Binobarin, indikator sifatida N-fenilantranil kislota (E° = 1,00 V), ferroin (E° = 1,06 V) qo'llanilishi mumkin, ammo difenilamin indikatorini qo'llab bo'lmaydi (E° = 0,76 V).

Yuqorida keltirilgan temir (II) kislotali eritmasini kaliy dixromat eritmasi bilan titrlash egrisining nazariy talqinida qo'shimcha reaksiyalarning borishi nazarda tutilmagan. Ammo, amalda temir (II) erimasini kaliy dixromat eritmasi bilan titrlash temir (III) ionlarini rangsiz va barqaror kompleks ionga bog'lovchi ortofosfat kislotasi ishtirokida olib boriladi. Bunday holatda titrlanuvchi eritmani potensiali o'zgarib muvozanat temir (III) hosil bo'lish tomonga siljiydi, temir (II) ionlari to'liqroq titrlanadi, natijada titrlash egrisidagi potensial sakrashi kattalashib ~0,680 – ~1,30 V oralig'ida kuzatiladi. Bunday holatda difenilamin indikatorini ham qo'llash mumkin bo'ladi.

Ortofosfat kislotasi ishtirokida titrlanganda temir (III) ionlari

rangsiz fosfatli kompleksga aylanishi oqibatida temir (III) akvakompleksiga mansub sariq rang yo'qolib, indikator rangining o'zgarishi tiniqlashadi va TSN ni aniqlash osonlashadi.



4.2-rasm. **100 sm³ 0,05 mol/dm³ temir (II) eritmasini ekvivalent molar konsentratsiyasi 0,05 mol/dm³ bo'lgan kaliy dixromat eritmasi bilan titrlash egrisini hisoblab chizilgan tasviri:**

Vodorod-ionlarining – dastlabki konsentratsiyasi $[H^+]$ = 1 mol/dm³. EN – ekvivalent nuqtasi.

Shu kabi tasavvurlarga asoslanib titrlash egrisining boshqa turlarini, masalan temir (II) eritmasining kaliy permanganat eritmasi bilan titrlash egrisini hisoblab chiqarish mumkin. Ammo, permanganatometriya usulida titrantning o'zi indikator vazifasini bajargani uchun permanganatometrik titrlash egrisi faqat nazariy ahamiyat kasb etib, indikator tanlash maqsadida keraksiz bo'lib qoladi. Permanganatometrik titrlashni g'oyatda cheklangan holatlaridagina redoks-indikator qo'llaniladi.

Kislota-asos usulida titrlashdagi kabi oksidlanish-qaytarilish usulida ham titrlashning nazariy hisoblangan egrisi, titrlashning turli lahzalaridagi potensiallarni hisoblash soddalashtirilgani, ya'ni faollikni konsentratsiyaga tenglash, amaldagi haroratni belgilangan xona harorati (20°C)dan farqini hisobga olmaslik oqibatida hisobda

ishlatilgan potensiallar qiymati jadvaldan olingan standart potensial qiymatlaridan farq qilishi natijasida amaliy titrlash egrisidan farq qilishi mumkin. Ammo, bu juz'iy farqlarga qaramasdan nazariy hisoblangan titrlash egrilari oksidlanish-qaytarilish usulidagi amaliy titrlash egrilariga mos keladi.

Oksidlanish-qaytarilish egrilaridagi potensial sakrashiga ta'sir etuvchi omillar. Yuqorida bayon etilganlardan ma'lum bo'lishicha oksidlanish-qaytarilish titrlash egrisidagi potensial sakrashining qiymati oksidlanish-qaytarilish reaksiyasida qatnashayotgan redoks-juftlarning standart potensiallariga bog'liq. Binobarin, redoks-juftning muvozanat potensialiga ta'sir etuvchi: redoks-juft oksidlangan va qaytarilgan shakllari konsentratsiyalari, muhitning pH qiymati, yot moddalarning mavjudligi, eritmaning ion kuchi kabi omillar oksidlanish-qaytarilish titrlash egrisidagi potensial sakrashiga ta'sir etadi. Eritmaning ion kuchi ionlarning faollik koeffitsiyenti $f$ga ta'sir etadi. Qatiyan qaralganda Nernst tenglamasiga, f= 1 bo'lgandagina ishlatilishi mumkin bo'lgan konsentratsiya emas, faol $a = fc$ konsentratsiya qo'yilgani sababli faollik koeffitsiyentini, binobarin, oksidlanish-qaytarilish potensiallarini, o'zgarishi oqibatida oksidlanish-qaytarilish titrlash potensialini sakrash qiymati o'zgaradi.

EN dagi eritmaning potensiali asosan redoks-juftlarning standart oksidlanish-qaytarilish potensialigagina bog'liq bo'lib, reagentlarning muvozanat konsentratsiyalari va eritma pH muhitini ta'siri kamroq.

Kompleks hosil bo'lish jarayonlari muhim ahamiyatga ega. Yuqorida keltirilganidek temir (II) eritmasini oksidlovchi titrant bilan dixromatometrik titrlashda Fe^{3+} / Fe^{2+} redoks-juftning muvozanat oksidlanish-qaytarilish potensiali quyidagicha ifodalanadi:

$$E = E^{\circ} + 0{,}059 \lg ([Fe^{3+}] / [Fe^{2+}]).$$

Eritmada temir (III) ni barqaror kompleksga bog'lovchi ligand masalan, fosfat guruhlari bo'lganda $[Fe^{3+}]$ konsentratsiyasi kamayadi. Binobarin, oksidlanish-qaytarilish potensiali ifodasidagi ikkinchi hadning qiymati kamayadi. Titrlash egrisidagi potensial sakrashi kichikroq potensial qiymatidan boshlanib, potensialning sakrash

oralig'i kattalashgani sababli qo'llanishi mumkin bo'lgan oksidlanish-qaytarilish indikatorlarining turlari ortadi.

Ftorid-ionlari va komplek sonlar, masalan, etilendiamintetraatsetat ham shunday xususiyatga ega. Ba'zan redoks-juft potensialini o'zgartirish maqsadida cho'ktirish reaksiyalari ham qo'llanadi.

4.7. REDOKSIMETRIK TITRLASHNING INDIKATOR XATOLIKLARI

TSN ni aniqlash uchun redoks-indikator qo'llanganda redoksimetrik titrlash xatolari kelib chiqadi. Bunday xatolik titrlanuvchi eritmani EN dagi potensial qiymatini TSN dagi potensial qiymatiga mos kelmasligidan kelib chiqadi. TSN dagi potensial indikator rangi o'zgaradigan potensial qiymatiga teng. EN dagi potensial esa qo'shilgan titrant miqdorini titrlanuvchi modda miqdoriga aniq stexiometrik nisbatda bo'lgan holatga mansub.

Titrlanuvchi modda - qaytaruvchi, oksidlovchi - titrant bilan (redoksimetrik titrlashga xos holat) titrlanayotgan bo'lsin. Agar eritmaning TSN dagi potensiali EN dagi potensialdan kichik bo'lsa, eritma chala titrlangan, ya'ni TSN sida aniqlanuvchi moddaning muayyan miqdori titrlanmay qolgan bo'ladi. Mazkur holatdagi redoksimetrik titrlash indikator xatoligi manfiy qiymatga ega. Agar aksincha TSN da eritmaning potensiali EN dagi potensial qiymatidan katta bo'lsa, TSN da eritmaga ortiqcha titrant tushgan va redoksimetrik titrlashning indikator xatoligi musbat bo'ladi.

Agar eritmadagi titrlanuvchi moddaning umumiy miqdori yoki TSN da qo'shilgan titrant miqdori - n; aniqlanuvchi moddaning titrlanmay qolgan ortiqcha miqdori (yoki qo'shimcha titrant miqdori) – Δn bilan belgilansa, redoksimetrik titrlashning indikator xatoligi X ning absolut qiymati quyidagicha hisoblanadi:

$$X = \Delta n \cdot 100\%/n. \qquad (4.3)$$

Qaytaruvchi (aniqlanuvchi modda)ni oksidlovchi (titrant) bilan

titrlash indikator xatoligini hisoblaymiz:

1) Eritmaning TSN dagi potensiali E EN dagi potensialdan kichik, ya'ni eritma chala titrlangani uchun uning potensiali TSN da titrlanuvchi modda eritmasining potensiali E_x bilan belgilanadi.

Titrlanuvchi moddaning oksidlanish-qaytarilish muvozanat potensiali ifodasini yozamiz:

$$E_x = E_x^0 + (0{,}059 / n) \lg ([OxJ / [Redx])$$

Bu yerda $[Ox_x]$ va $[Red_x]$ quyidagi yarim reaksiyaga mos ravishda, oksidlangan va qaytarilgan shakl muvozanat konsentratsiyalari

$$Ox_x + ne'' = Red_x$$

Indikator xatoligi X ning qiymati

$$X = [Red_x] \cdot 100\% / ([Ox] / [Red_x]).$$

Mazkur nisbatning surat va maxrajini $[Red_x]$ ga bo'lsak,

$$X = 100\% / ([Ox] / ([Red_x] + 1). \qquad (4.4)$$

$E = E_x$ holatda titrlanuvchi modda redoks-juftining muvozanat potensial ifodasidan TSN ga tegishli $[Ox_x] / [Red_x]$ nisbatini topamiz:

$$E = E_x^\circ + (0{,}059 / n) \lg ([Ox] / [Red_x]),$$
$$\lg ([Ox] / [Red_x]) = (E - E_x^\circ)\, n / 0{,}059;$$
$$[Ox_x] / [Red_x] = 10^{(E-E_x^\circ)n/0{,}059}.$$

Bu qiymatni (4.4) tenglamaga qo'yamiz:

$$X = 100\% / (10^{(E-E_x^\circ)n/0{,}059} + 1). \qquad (4.5)$$

(4.5) tenglama eritmaning TSN dagi potensiali EN dagi potensial qiymatidan kichik bo'lgan holatdagi indikator xatoligi absolut qiymatini ifodalaydi. Agar TSN da quyidagi shart bajarilsa,

$$[Ox_x] / [Red_x] = 10^{(E-E_x^\circ)n/0,059} \geq 1$$

unda (4.5) tenglama quyidagi *taqribiy* ifoda (4.6) ko'rinishiga keladi:

$$X = 10^{(E_x^\circ - E)/n/0,059} \cdot 100\%. \qquad (4.6)$$

Bu tenglamani TSN da $[Ox_x] / [Red_x] > 10^3$ nisbat uchun juda kichik indikator xatosini hisoblashda qo'llash mumkin.

Temir (II) eritmasini kislotali sharoitda kaliy dixromat eritmasi bilan redoksimetrik titrlash uchun difenilamin (E° = 0,76 V), N-fenilantranil kislota (E° = 1,00 V) yoki ferroin (E° = 1,06 V) ishlatilganda indikator xatoligini hisoblaymiz. Eritmaning EN dagi potensiali avvalgi bo'limda ko'rsatilganidek 1,223 V ga teng, Fe^{3+} / Fe^{2+} redoks-juft uchun E_x° = 0,771 V; n = 1.

a) *Difenilamin indikatori qo'llanganda:* TSN da eritmaning potensiali indikator redoks-juftining potensiali E = 0,76 V ga teng. Bu qiymat EN dagi eritmaning potensialidan ancha kichik: E_{tsn} = 0,76 V < E_{EN} = 1,223 V. Binobarin eritma to'liq titrlanmagan, indikator xatoligi manfiy, TSN da titrlanmay qolgan temir (II) mavjud.

4.5 tenglamaga muofiq indikator xatoligining absolut qiymati:

$$X = 100\% / (10^{(0,76-0,771/0,059} + 1) = 60,46\%.$$

Mazkur holatda indikator xatoligi katta: temir (II) ning 60,46% miqdori titrlanmay qolgan. Demak, difenilamin indikatorini qo'llash mumkin emas.

b)*N-fenilantranil kislota indikatori qo'llanganda.* TSN da E = 1,00 V < E_{EN} = 1,223 V. Eritma to'liq titrlanmagan, indikator xatoligi - manfiy.

(4.5) tenglamaga muofiq indikator xatoligining absolut qiymati:

$$X = 100\% / (10^{(1,00-0,771)/0,059} + 1) = 0,013\%$$

Xatolik qiymati kichik; 0,013% temir (II) titrlanmay qolgan. Demak, N-fenilantranil kislota indikatori kichik xatolik bilan TSN ni aniqlash imkonini beradi.

d) *Ferroin indikatori qo'llanganda.* TSN da eritmaning potensiali E = 1,06 V < E_{EN} = 1,223 V. Eritma chala titrlangan, indikator xatoligi - manfiy.

Indikator xatosini absolut qiymatini hisoblaymiz:

$$x = 100\% / 10^{(1,06-0,77)/0,059} + 1 = 0,0013\%.$$

Indikator xatoligi katta emas, atigi 0,0013% temir (II) titrlanmay qolgan. Demak, ferroin indikatori TSN ni kattaroq aniqlikda qayd etish imkonini beradi.

2) TSN da eritmaning potensiali E, EN dagi potensial qiymatidan katta, ya'ni eritma o'ta titrlangan bo'lsin. TSN da eritmaning potensiali titrant redoks-juftining potensiali E_t bilan belgilanadi

$$E_t = E_t^\circ + (0,059 / n) \lg ([Ox_t] / [Red_T])$$

Bunday holatda indikator xatoligi quyidagicha hisoblanadi:

$$X = [Ox_t] \cdot 100\% / ([Ox_t] + [Red_T])$$

Yuqorida ko'rsatilgandek amallarni bajarsak:

$$X = 100\% / (1 + [Red_T] / [Ox_T]),$$
$$E = E_t = E_t^\circ + (0,059 / n) \lg ([Ox_T] / [Red_T]),$$
$$\lg ([Ox_t] / [Red_T]) = (E - E_T^\circ)\, n / 0,059,$$
$$[Ox_T]/[Red_T] = 10^{(E\ E^\circ_T)n/0,059},$$
$$X = 100\% / (10^{(E_T^\circ - E)n/0,059} + 1). \qquad (4.7)$$

(4.7) formula asosida qaytaruvchini oksidlovchi bilan titrlanganda TSN da eritmaning potensiali EN dagi potensial qiymatidan katta bo'lgan holda indikator xatoligining absolut qiymati hisoblanadi:

TSN da $[Red_T] / [Ox_t] = 10^{(E_T^\circ - E)n/0,059} >> 1$ bo'lsa, (4.7) tenglik taqribiy (4.8) tenglikka aylanadi:

$$X = 10^{(E - E_T^\circ)n/0,059} \cdot 100\%. \qquad (4.8)$$

Bu tenglikni $[Red_T] / [Ox_T] \geq 10^3$ tengsizlik holatidagi indikator xatoligini hisoblash uchun ishlatish mumkin.

(4.5)–(4.8) tenglamalar oksidlanish-qaytarilish reaksiyasida vodorod-ioni qatnashmagan, redoks-juftlarning oksidlangan va qaytarilgan shakllarining stexiometrik koeffitsiyentlari tegishli yarim reaksiyalarda birga teng bo'lgan holat uchun chiqarilgan. Murakkabroq vaziyatlar uchun indikator xatoligini hisoblash formulasi shu kabi mantiqiy uslubda chiqarilsa-da, hisoblashlar hajmi ko'proq bo'ladi.

Farmatsevtik tahlil amaliyotida indikator xatoligi yuzning bir necha ulushini tashkil etganda yoki undan ham kam bo'lganda indikator xatoligi e'tiborga olinmaydi.

Muayyan indikator qo'llanilgandagi xatolik 0,1–0,2% dan ortmasa mazkur indikatorni TSN nida qayd etish uchun qo'llash mumkin.

4.8. PERMANGANATOMETRIK TITRLASH

Permanganatometrik titrlash yoki permanganatometriya miqdoriy tahlil usullaridan bo'lib, unda titrant kaliy permanganat $KMnO_4$ eritmasi vositasida, aksariyat holda qaytaruvchilar, ayrim hollarda oksidlovchilar yoki oksidlanish-qaytarilish xossalariga ega bo'lmagan moddalar miqdori aniqlanadi. Bu usul barcha farmakopeyalarga kiritilgan.

Usulning mohiyati. Kaliy permanganat qizil binafsha rangli kuchli oksidlovchi. Titrlanuvchi eritmaning kislotali muhitiga ko'ra permanganat-ionining xossalari turlicha namoyon bo'ladi.

Kuchli kislotali (pH << 7) sharoitda permanganat-ioni (amalda rangsiz) och pushti rangli marganes (II) Mn^{2+} ionigacha qaytariladi:

$$MnO_4^- + 5e^- + 8H^+ = Mn^{2+} + 4H_2O.$$

Xona haroratida MnO_4^-, H^+ / Mn^{2+} redoks-juftining standart oksidlanish-qaytarilish potensiali yetarlicha katta 1,51 V qiymatga ega. Shuning uchun kaliy permanganatni kislotadagi eritmasi bilan qator qaytaruvchilarni oksidlash mumkin va bunday reaksiyalarning deyarli barchasi katta tezlikda boradi. Eritmada vodorod-ionlarining

konsentratsiyasi ortgani sari mazkur redoks-juftning muvozanat potensiali orta boradi:

$$E = E^\circ + (0{,}059 / 5) \lg ([MnO_4 [H^+]^8 / [Mn^{2+}])$$

binobarin permanganat-ionining oksidlovchilik xossasi ham orta boradi.

Oksidlanish-qaytarilish yarim reaksiyasida 5 ta elektron qatnashayotganligi sababli oksidlovchi kaliy permanganatning kislotali sharoitdagi ekvivalent molar massasi quyidagicha:

$$M (1/5\ KMnO_4) = M (KMnO_4) / 5 = 31{,}608\ g/mol.$$

Neytral muhitda permanganat-ioni marganes (IV) oksidigacha qaytariladi:

$$MnO_4^- + 3e^- + 2H_2O = MnO_2 + 4OH^-$$

MnO_4^- / MnO_2 redoks-juftining standart oksidlanish-qaytarilish potensiali nisbatan kichik bo'lib, xona haroratida E° = 0,60 V qiymatga ega, shuning uchun kaliy permanganatni neytral sharoitda oksidlovchi sifatidagi samaradorligi kislotali sharoitdagiga nisbatan ancha kam. Bundan tashqari, oksidlanish-qaytarilish reaksiyasi natijasida hosil bo'layotgan qo'ng'ir rangli marganes (IV) oksid TSN ni aniqlashga xalaqit beradi, marganes (IV) oksidi boshqa moddalarni adsorbsiyalashi hisobiga tahlil xatoligini oshiradi.

Shu sababdan kaliy permanganat oksidlovchi titrant sifatida neytral muhitda deyarli ishlatilmaydi.

Kuchli ishqoriy sharoitda kaliy permanganat manganat – ionigacha MnO_4^{2-} qaytariladi:

$$MnO_4^- + e^- \rightarrow MnO_4^{2-}$$

Hosil bo'lgan manganat-ioni o'rtacha yorqinlikdagi yashil rangda bo'lib, eritma rangini binafshadan yashilga keskin o'zgarishi yuz bermagani sababli TSN ni aniqlash qiyinlashadi.

Manganat-ion suv bilan reaksiyaga kirishib

$$3MnO_4^{2-} + 2H_2O = 2MnO_4^- + MnO_2 \downarrow + 4OH^-$$

marganes qo'sh oksidi va permanganat-ionlarini hosil qilishi tahlil natijalarini yomonlashtiradi.

MnO_4^- / MnO_4^{2-} redoks-juftining standart oksidlanish-qaytarilish potensiali xona haroratida $E^\circ = 0{,}56$ V, ya'ni ishqoriy sharoitda kaliy permanganatning oksidlovchilik xossasi kislotali sharoitga nisbatan kuchsiz. Bundan tashqari, ishqoriy eritma havodagi karbonat angidridni o'ziga yutib gidrokarbonatli birikmalar hosil qilishi ham miqdoriy tahlil jarayonini qiyinlashtiradi.

Ko'rsatilgan sabablarga ko'ra kaliy permanganat oksidlovchi titrant sifatida ishqoriy sharoitda amalda qo'llanilmaydi.

Shunday qilib, yuqoridagilardan quyidagi xulosani chiqarish mumkin: *permanganatometrik titrlashni faqat kislotali sharoitda bajarish lozim.*

Permanganatometrik titrlash jarayonining sharoitlari. Permanganatometrik titrlash bajarilganda quyidagi sharoitlar hisobga olinishi kerak:

1) Muhit pH qiymatining ta'siri. Permanganatometrik titrlash kuchli kislotali $[H_3O^+] = 1\text{-}2$ mol/dm^3 sharoitda olib boriladi. Kislotali muhit uchun sulfat kislota ishlatiladi. Nitrat kislota kuchli oksidlovchi bo'lgani va aniqlanuvchi (qaytaruvchi) moddani oksidlab qo'yishi sababli uni kislotali muhit hosil qilish uchun qo'llash mumkin emas.

Muhitni kislotali qilish uchun xlorid kislotani ham qo'llab bo'lmaydi, chunki xlorid ioni permanganat-ionlari ta'sirida molekular xlorga quyidagicha oksidlanadi:

$$10Cl^- + 2MnO_4^- + 16H^+ = 5Cl_2 + 2Mn^{2+} + 8H_2O$$

Natijada titrantning bir qismi xlorid-ionlarni oksidlashga sarf bo'lib, titrantning ortiqcha sarflanishi, esa xatoni ortishiga sabab bo'ladi.

Sulfat kislotali muhitda bunday yonaki jaryonlar yo'q, shuning uchun permanganatometrik titrlash sulfat kislotali sharoitda olib boriladi.

2) Haroratning ta'siri. Aksariyat hollarda permanganatometrik titrlash xona haroratida olib boriladi. Istisno tarzida permanganat-ionining shovul kislota va uning tuzlari bilan reaksiyasi titrlanuvchi eritmani isitib olib boriladi.

3)Titrlashning so'nggi nuqtasini qayd etish. Titrant – kaliy permanganatning o'zi yorqin binafsha-qizil rangda bo'lgani uchun permanganatometrik titrlashda indikator qo'llanilmaydi, chunki EN da titrantni qo'shilgan ortiqcha bir tomchisi titrlanuvchi eritmada pushti rang hosil qiladi. 100 sm^3 suvda o'chmas va aniq pushti rang hosil bo'lishi uchun 0,1 mol/dm^3 ekvimolar konsentratsiyali kaliy permanganat eritmasidan bir tomchi qo'shish kifoya.

TSN da eritmaning rangi beqaror, och pushti rang sekin o'chib ketadi. Bunga sabab, eritmaga pushti rang berib turgan ortiqcha permanganat-ionlari marganes (II) Mn^{2+} kationi bilan quyidagicha reaksiyaga kirishadi:

$$2MnO_4^- + 3Mn^{2+} + 2H_2O = 5MnO_2\downarrow + 4H^+$$

Eritmaning kuchli kislotali muhiti muvozanatni chap tomonga siljitmog'i kerak, ammo mazkur reaksiyaning muvozanat doimiysi katta ~10^{47}, binobarin kislotali sharoitda ham uning muvozanati o'ng tomonga siljigan bo'ladi. Oddiy sharoitda mazkur reaksiyaning tezligi pastligi sababli TSN da ortiqcha kaliy permanganat tomchisining rangi sekin bir-ikki daqiqa davomida o'chaboshlaydi. Shunday bo'lsada, eritmaning o'ta titrlanishining oldini olish uchun mazkur vaziyatni nazarda tutmoq lozim.

Ba'zan (ahyon-ahyonda) permanganatometrik titrlash titrantning juda suyultirilgan eritmasida bajariladi. Bunday holda TSN ni aniq qayd etish uchun ferroin yoki N-fenilantranil kislota redoks-indikatorlari qo'llaniladi.

4) Titrlash jarayoni. Titrlanuvchi eritmaning ayrim nuqtalarida oksidlovchi permanganat-ioni ko'payib, qo'shimcha (yonaki) jarayonlar ketmasligi uchun permanganatometrik titrlashda, odatda. aniqlanuvchi moddaning eritmasiga titrant eritmasi tomchilab, muttasil aralashtirilib, sekin-asta qo'shilaboradi.

Titrlash uchun shisha jo'mrakli byuretka ishlatiladi; rezina kaliy permanganat bilan reaksiyaga kirishishi sababli, rezinali jo'mrak ishlatish mumkin emas.

Usulning titranti. Yuqorida aytilganidek, bu usulda titrant sifatida kaliy permanganatning 0,1 mol/dm^3 ekvimolar konsentratsiyali eritmasi ishlatiladi. Ma'lumki, kristall holdagi kaliy permanganat tarkibida marganes (IV) oksidi aralashma holida bo'ladi. Permanganat-ion suvni quyidagicha oksidlashi

$$4MnO_4^- + 2H_2O = 4MnO_2\downarrow + 3O_2 + 4OH^-$$

sababli kaliy permanganatning suvli eritmasi qarorsiz. Mazkur reaksiyaning muvozanat doimiysi yetarli darajada katta bo'lsa ham, oddiy sharoitda bu reaksiya sekin boradi. Shuning uchun kaliy permanganatning yangi tayyorlangan eritmasidan ma'lum muddatgacha titrant sifatida foydalanish mumkin.

Kaliy permanganatning parchalanishi yorug'lik ta'sirida, isitilganda, kislota va ishqorlar ta'sirida, marganes (II) kationi va marganes to'rt oksidi ishtirokida tezlashadi va idishning devorlarida gard qoldiradi.

Bayon etilgan sabablarga ko'ra kaliy permanganatning standart eritmasini uning aniq tortimi asosida tayyorlab bo'lmaydi. Titrant eritmasi kaliy permanganatning kuchliroq konsentratsiyali eritmasini suv bilan suyultirib tayyorlanadi. Distillangan suvda oz bo'lsada doimo qaytaruvchi modda qoldig'i bo'lgani uchun, ular ta'sirida kaliy permanganat marganes to'rt oksidini hosil qilishini nazarda tutib, tayyorlangan kaliy permanganat eritmasi qaynatilib, sovutilgach shisha filtr yordamida filtrlanadi yoki uzoq muddat (bir necha hafta davomida) qorong'i joyda saqlangach, shishali filtrdan o'tkazilishi lozim. Shundan keyin eritma standartlanadi.

Kaliy permanganat eritmasini standartlash turli boshlang'ich moddalar: $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, $Na_2C_2O_4$, As_2O_3, KJ, $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, temir metali va boshqalar vositasida bajariladi.

Aksariyat hollarda kaliy permanganat titranti shovul kislotasining standart eritmasi bilan quyidagi reaksiya asosida standartlanadi:

$$2MnO_4^- + 5H_2C_2O_4 + 6H^+ = 2Mn^{2+} + 10CO_2\uparrow + 8H_2O$$

Xona haroratida reaksiya sekin boradi. Eritmada Mn^{2+} kationlari to'planib ko'paygan sari reaksiya avtokatalitik tezlasha boradi. Shuning uchun shovul kislotaning dastlabki eritmasi ~60–80° gacha isitiladi. Titrlash avvalida $H_2C_2O_4$-$2H_2O$ ning qaynoq eritmasida permanganatning dastlabki tomchilarining rangi sekin o'chadi, marganes (II) kationlari konsentratsiyasi muayyan qiymatga yetgach reaksiya tezlashadi (permanganat tomchisining rangi bir lahzada o'chib ketadi).

Kaliy permanganat eritmasini shovul kislota standart eritmasi bilan standartlashning ikki xil uslubi ishlab chiqilgan:

1) Shovul kislota eritmasining alikvota hajmi ~60–80°C gacha isitilgach eritmada barqaror och pushti rang hosil bo'lguncha sekin-asta kaliy permanganat eritmasi bilan titrlanadi (TSN da och pushti rang 1–2 daqiqa saqlanishi kifoya etadi).

Bu uslubda shovul kislotaning oz qismi havodagi kislorod ta'sirida oksidlanishi hisobiga titrant -0,4% kamroq sarflanadi.

2) Shovul kislotaning isitilgan eritmasiga kaliy permanganatning sarflanadigan hajmining 95 foizi birdaniga qo'shilib, ~60°C gacha isitiladi va titrlash, standartlanuvchi kaliy permanganat eritmasidan sekin-asta qo'shib, eritmada barqaror 1–2 daqiqa davomida o'chmaydigan rangi och pushti rang hosil bo'lguncha davom ettiriladi.

Mazkur uslub xatolikni kamaytirish imkonini beradi.

Kaliy permanganatning standartlangan eritmasi qora yoki jigarrang idishda qorong'i joyda saqlanadi. Yuqorida ko'rsatilgan sabablarga ko'ra eritma konsentratsiyasi o'zgarib qolishini nazarda tutib, vaqt o'tishi bilan titrant qaytadan standartlanib turishi lozim.

Permanganatometriyaning qo'llanilishi. Permanganatometrik titrlash permanganat- ioniga nisbatan qaytaruvchi xossasiga ega bo'lgan H_2O_2, MgO_2, $NaNO_2$, temir va ba'zi boshqa metallar, karbon kislotalar, gidrazoguruhli R-NH-NH-R moddalar, suv va tuproqning oksidlanuvchanligini (ayni mazkur obyektlardagi qaytaruvchilar yig'indisini) aniqlashda qo'llaniladi.

Vodorod peroksid sulfat kislotali muhitda bevosita usulda titrlanadi:

$$5H_2O_2 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 5O_2 + 8H_2O$$

Titrlash xona haroratida bajariladi va eritmada barqaror och pushti rang paydo bo'lguncha davom ettiriladi.

Qarorsiz bo'lgan vodorod peroksid eritmasining turg'unligini oshirish maqsadida, ba'zida titrlashdan avval eritmaga ozroq karbamid qo'shiladi va bu qo'shimcha titrlashga salbiy ta'sir etmaydi.

Yuqoridagi reaksiyada vodorod peroksid molekulasi ikkita elektron bermoqda

$$H_2O_2 - 2e^- = O_2 + 2H^+$$

Shuning uchun uning ekvivalent omili 1/2; ekvivalent molar massasi $M(1/2H_2O_2) = M(H_2O_2) / 2 = 34{,}0147 / 2 = 17{,}0073$.

Temir metalini aniqlash uchun tarkibida temir bo'lgan preparat namunasi suyultirilgan sulfat kislotada suv hammomida isitib eritiladi. Temir metali erib temir (II) ionlarini hosil qiladi:

$$Fe + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2$$

Temir eritilgach *tezda* sovutilib, suv bilan suyultiriladi. Hosil bo'lgan eritmadan alikvota hajmni olib, sulfat kislotali sharoitda kaliy permanganat titranti bilan titrlanadi:

$$5Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ = 5Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O$$

Xona haroratida 1–2 daqiqa davomida o'chmaydigan pushti rang hosil bo'lguncha titrlash davom ettiriladi.

Mazkur reaksiyada bitta Fe^{2+} kationi bitta elektron bergani sababli temir (II) ning ekvivalent molar massasi uning molar massasiga teng.

Temir (II) tuzlari eritmasidagi temir (II) miqdori ham bevosita permanganatometrik titrlash usulida aniqlanadi.

Agar aniqlanuvchi obyektda temir (III) ionlari mavjud bo'lsa, u avval qalay (II) xloridi, rux metali yoki boshqa qaytaruvchi bilan temir (II) gacha qaytariladi, so'ngra temir (II) kaliy permanganat eritmasi bilan titrlanadi.

Eritmada xlorid-ionlari Cl^- mavjud bo'lsa, uning ta'sirida permanganat-ioni qaytarilib qolmasligi uchun sulfat kislotali eritmaga titrlashdan avval sulfat, ortofosfat kislotalar va marganes sulfat aralashmasi (Reyngard-Simmerman aralashmasi) qo'shiladi. Mazkur aralashma eritmaga qo'shilganda xlorid - ionlarning oksidlanishi (asosiy reaksiya tezligiga nisbatan) sekinlashadi, temir (III) rangsiz fosfatli kompleks hosil qilishi hisobiga asosiy reaksiya oxirigacha boradi va temir (III) akvakompleksining sariq rangi yo'qoladi.

Nitritlarni aniqlash quyidagi reaksiyaga asoslangan:

$$5NO_2^- + 2MnO_4^- + 6H^+ = 2Mn^{2+} + 5NO_3^- + 3H_2O$$

Nitrit-ioni kislotali sharoitda beqaror bo'lib, quyidagicha parchalanganligi sababli

$$NO_2^- + H^+ = HNO_2$$
$$2HNO_2 = N_2O_3 + H_2O$$
$$N_2O_3 = NO + NO_2$$

standartlangan kaliy permanganatning sulfat kislotali eritmasining alikvota hajmi natriy nitritning $NaNO_2$ neytral eritmasi bilan eritmaning rangi o'chguncha, quyidagi reaksiyaga muofiq titrlanadi:

$$5NaNO_2 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 5NaNO_3 + K_2SO_4 + 3H_2O$$

Natriy nitrit qoldiqni titrlash usulida ham aniqlanadi. Buning uchun natriy nitrit neytral eritmasining alikvota hajmiga stexiometrik miqdordan ortiqcha kaliy permanganat eritmasi va sulfat kislota qo'shib, bir oz muddat kutiladi. Natriy nitrit nitratgacha oksidlanadi, kaliy permanganatning ortib qolgan miqdori tarkibida temir (II) bo'lgan Mor tuzi eritmasi bilan titrlanadi yoki mahsulotni yodometrik

titrlash usulida aniqlanadi. Buning uchun eritmaga ortiqcha kaliy yodid qo'shiladi. Yodid-ioni kaliy permanganat ta'sirida molekular iodgacha oksidlanadi:

$$10I^- + 2MnO_4^- + 16H^+ = 5I_2 + 2Mn^{2+} + 8H_2O$$

Kaliy permanganatning ortib qolgan qoldig'iga ekvivalent miqdorda hosil bo'lgan molekular yod natriy tiosulfatning standartlangan eritmasi bilan titrlanadi:

$$I_2 + 2Na_2S_2O_3 = 2NaI + Na_2S_4O_6$$

Magniy peroksid MgO_2 ham bevosita permanganatometrik titrlash usulida quyidagi reaksiya asosida aniqlanadi:

$$5MgO_2 + 2MnO_4^- + 16H^+ = 5Mg^{2+} + 2Mn^{2+} + 5O_2 + 8H_2O$$

Tahlilni bajarish uchun tarkibida magniy peroksidi 25% dan kam bo'lmagan preparat namunasi suyultirilgan sulfat kislotada eritiladi va kaliy permanganant eritmasi bilan och pushti rang paydo bo'lguncha titrlanadi.

Qoldiqni permanganatometrik titrlash usulida faqat qaytaruvchilar emas, balki oksidlovchilarni ham aniqlash mumkin.

Masalan, shunday usulda dixromat-ionlarini aniqlash mumkin. Buning uchun kaliy dixromat $K_2Cr_2O_7$ eritmasining alikvota hajmiga stexiometrik miqdorga nisbatan ortiqcha $FeSO_4$ eritmasining aniq hajmi qo'shiladi. Bunda temir (II) temir (III) gacha oksidlanadi:

$$Cr_2O_7^{2-} + 6Fe^{2+} + 14H^+ = 6Fe^{3+} + 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

Temir (II) ning ortib qolgan qoldig'i kaliy permanganantning standart eritmasi bilan yuqorida ko'rsatilgan reaksiya bo'yicha titrlanadi.

Permanganatometrik titrlashning umumiy tavsifi. Permanganatometrik titrlash oksidlanish-qaytarilish titrlash usullarining

eng ko'p tarqalgan turlaridan biri bo'lib, quyidagi afzalliklarga ega: titrlash jarayoni eritma pH qiymatlarining keng oralig'ida indikatorsiz bajarilishi mumkin, MnO_4^-, H^+ / Mn^{2+} redoks juftining standart oksidlanish-qaytarilish potensialining kattaligi ko'pgina moddalarni aniqlash imkonini beradi; nihoyat kaliy permanganatning topilishi oson va nis-batan arzon.

Permanganatometriyaning kamchiliklari: kaliy permanganat standart eritmasining aniq tortimi bo'yicha tayyorlash mumkin emas, tayyorlangan eritma turg'un emas, uni saqlashga doir choralar ko'rilmasa konsentratsiyasi o'zgarib qoladi. Tahlil uslubida ko'rsatilgan titrlash sharoitlariga qat'iyan amal qilinishi shart.

4.9. DIXROMATOMETRIK TITRLASH

Dixromatometrik titrlash yoki dixromatometriya - moddani dixromat-ion bilan oksidlanish reaksiyasiga asoslangan farmakopeya aniqlash usullaridan hisoblanadi.

Usulning mohiyati. Mazkur usul quyidagi yarim reaksiyaga asoslangan

$$Cr_2O_7^{2-} + 6e^- + 14H^+ = 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

$Cr_2O_7^{2-}$, H^+/Cr^{3+} redoks-juftining xona haroratidagi oksidlanish-qaytarilish potensiali E° = 1,36 V, ya'ni yetarli darajada katta qiymatga ega bo'lganligi sababli kislotali sharoitda qator qaytaruvchi moddalarni oksidlaydi.

Nernst tenglamasiga muofiq

$$E = E^\circ + (0{,}059 / 6) \lg ([Cr_2O_7^{2-}] [H^+]^{14} / [Cr^{3+}]^2)$$

$Cr_2O_7^{2-}$, H^+/Cr^{3+} redoks-juftining muvozanat oksidlanish-qaytarilish potensiali qiymati vodorod-ionlarining konsentratsiyasini ortishi bilan orta boradi, natijada eritmaning pH qiymati kamaygan sari dixromat-ionining oksidlovchi xossasi orta boradi. Shuning uchun

dixromatometrik titrlash, odatda, kuchli kislotali sharoitda bajariladi. Kislotali muhit faqat sulfat kislota emas, ortofosfat va xlorid kislota vositasida ham hosil qilinishi mumkin. HCl konsentratsiyasi 2 mol/dm^3 dan ortmaganda xlorid-ioni dixromat-ioni ta'sirida oksidlanmaydi. Eritmada HCl konsentratsiyasi 2 mol/dm^3 dan ko'p bo'lganda yoki harorat ko'tarilganda xlorid-ionlari dixromat-ionlari ta'sirida qisman oksidlanib xlor molekulasiga aylanadi, shuning uchun bunday sharoitda (xlorid-ionlar ishtirok etganda) dixromatometrik titrlash bajarilmaydi.

Usulning titranti. Titrant sifatida kaliy dixromatning $K_2Cr_2O_7$ 0,1 mol/dm^3 ekvivalent molar konsentratsiyali suvli eritmasi ishlatiladi. Titrant, suvli eritmasidan ikki karra qayta kristallangan, ~150–200°C haroratda quritilgan, yuqori darajada toza kaliy dixromatning aniq tortimi asosida tayyorlanadi. Berk idishda va qorong'i joyda kaliy dixromat eritmasi turg'un bo'lib, uzoq muddatgacha uning titri o'zgarmaydi.

Yuqorida keltirilgan yarim reaksiyaga muofiq kaliy dixromatning ekvivalent omili 1/6, ekvivalent molar massasi:

$$M\,(1/6\ K_2Cr_2O_7) = M\,(K_2Cr_2O_7) / 6 = 294,185 / 6 = 49,031\ g/mol.$$

Titrlashning so'nggi nuqtasini aniqlash. Kaliy dixromatning suvli eritmasi zarg'aldoq rangda bo'lsa-da, uning rangi titrlash ekvivalent nuqtasini aniqlashga imkon beradigan darajada yorqin emas. Ayni vaqtda EN da hosil bo'lgan Cr^{3+} kationlarining yashil rangi ham EN da titrlanuvchi eritma rang o'zgarishini aniq ilg'ashga xalaqit beradi. Shuning uchun dixromatometrik titrlashda difenilamin. difenilamin-sulfon kislota, N-fenilantranil kislota kabi redoks-indikatorlar qo'llanadi.

Dixromatometriyaning qo'llanilishi. Bevosita usulda: temir (II) (jumladan ferrotsianid-ion $[Fe(CN)_6]^{4-}$), sulfitlar, yodidlar, arsenitlar, askorbin kislota, metanol kabi qaytaruvchilarni. suv va tuproq tarkibidagi qaytaruvchilar yig'indisini aniqlashda qo'llanadi.

Qoldiqni titrlash usulida ba'zi oksidlovchilar aniqlanadi.

Masalan, temir (II) tahlil etiluvchi eritmaning alikvota hajmini kaliy dixromatning standart eritmasi bilan bevosita titrlab aniqlanadi:

$$6Fe^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ = 6Fe^{3+} + 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

Nitratlar, xloratlar, permanganatlar va boshqa oksidlovchilar qoldiqni titrlash usulida quyidagicha aniqlanadi.

Tarkibida oksidlovchi bo'lgan tekshiriluvchi eritmaning alikvota hajmiga temir (II) tuzining titrlangan eritmasidan stexiometrik nisbatdan ortiqcha, ammo aniq miqdori qo'shiladi. Tahlil etiluvchi eritmadagi barcha oksidlovchi temir (II) ni temir (III) ga oksidlash uchun sarf bo'ladi. Temir (II) ionlarining ortgan qoldig'i kaliy dixromatning standart eritmasi bilan titrlanadi. Titrlash ortofosfat kislota ishtirokida olib borilsa, hosil bo'layotgan temir (III) ionlari fosfatli kompleks hosil qilishi hisobiga oksidlanish reaksiyasi oxirigacha to'liq boradi va temir (III) ionlarining sariq rangi o'chib ketadi.

Mazkur usulda nitratlarni aniqlash mumkin:

$$NO_3^- + 3Fe^{2+} + 4H^+ = 3Fe^{3+} + NO + 2H_2O$$

Ortib qolgan temir (II) kaliy dixromat eritmasi bilan titrlanadi:

$$6Fe^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ = 6Fe^{3+} + 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

Xloratlar ham shu kabi aniqlanadi:

$$ClO_3^- + 6Fe^{2+} + 6H^+ = 6Fe^{3+} + Cl^- + 3H_2O$$

ortiq

$$6Fe^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ = 6Fe^{3+} + 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

qoldiq

Kaliy dixromat bilan sekin reaksiyaga kirishuvchi ba'zi qaytaruvchilar ham qoldiqni titrlash usulida aniqlanadi. Masalan, gidroxinonni aniqlash uchun tarkibida gidroxinon bo'lgan tahlil etiluvchi eritmaning alikvota hajmiga stexiometrik nisbatdan ortiqcha kaliy dixromatning aniq miqdori qo'shiladi va ma'lum muddat saqlanadi. So'ngra kaliy dixromatning qoldig'i temir (II) ning titrlangan eritmasi bilan titrlanadi.

Usulning umumiy bahosi. Permanganatometriyaga nisbatan dixromatometriya ba'zi afzalliklar va kamchiliklarga ega.

Afzalligi shundaki, titrantning standart eritmasi aniq tortim bo'yicha tayyorlangani uchun uni standartlashning hojati yo'q, titrant tarkibi uzoq muddat barqaror saqlanadi; titrlashni xlorid kislotali muhitda olib borish mumkin.

Kamchiliklari: redoks-juft standart potensialining qiymati permanganat-ioniga nisbatan kichikroq bo'lganligi sababli aniqlanadigan qaytaruvchilar soni biroz cheklangan; TSN ni aniqlash uchun redoks-indiktorlarni qo'llash zarur.

4.10. YODIMETRIYA, YODOMETRIYA

Qaytaruvchilarni yodning standart eritmasi bilan bevosita titrlash *yodimetriya (yodimetrik titrlash)* deb ataladi.

Oksidlovchilarni bilvosita hosil bo'lgan mahsulot - yodni natriy tiosulfat standart eritmasi bilan titrlash *yodometriya (yodometrik titrlash)* deb ataladi.

Ba'zan (aksariyat holda) ikkala usul umumlashgan bir xil nom bilan - *yodimetriya* yoki *yodimetrik titrlash* (iodimetrik titration) kabi nomlanib, *yod eritmasi bilan titrlash* yoki *yod eritmasini* (odatda, J_3^- ni) *titrlash* deb tushuniladi.

Ba'zi hollarda ikkala usul ham *yodometriya* deb ataladi.

Biz an'anaviy tarzda usullarni iodimetriya va iodometriya turlariga ajratib bayon qilamiz.

4.10.1. Yodimetriya

Usulning mohiyati. Yodimetriya usuli uchyodid-ionini quyidagi yarim reaksiya bo'yicha qaytarilishiga asoslangan:

$$J_3^- + 2e = 3J^-$$

J_3^- / $3J^-$ redoks-juftining standart oksidlanish-qaytarilish potensiali

xona haroratida $E^\circ = 0{,}545$ V, ya'ni juda ham katta emas.Rasman, molekular yod oksidlovchi hisoblanadi:

$$J_2 + 2e = 2J^-$$

Yodning suvdagi eruvchanligi kichik (0,001 mol/dm^3 gacha), lekin yodid-ionlari ishtirokida uchyodid-ionlarini hosil qilib yaxshi eriydi:

$$J_2 + J^- = J_3^-$$

Shuning uchun titrlashda kaliy yodid eritmasidagi yodning eritmasi ishlatiladi, bunday eritmada yod molekular holdan ko'ra ko'proq kaliy uchyodid KJ_3 holida mavjud bo'ladi.

Tegishli oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari tuzilganda soddalik uchun kaliy uchyodid o'rniga molekular yod yoziladi (biz ham shunga amal qildik). Asl ma'nosi aniq bo'lgani sababli, bu anglashilmovchilikka sabab bo'lmaydi. Shuning uchun molekular yod aslida uchyodid-ioni holida reaksiyaga kirishsada, reaksiyalarda uni molekular yod holida yozamiz.

Oksidlanish-qaytarilish yarim reaksiyasida ikkita elektron qatnashgani $n = 2$ sababli ekvivalent omili $1/z = 1/2$, ekvivalent molar massasi $M(1/2J_2) = M(J_2)/2$ -126,9047 g/mol; molar konsentratsiyasi $c(J_2)$ va ekvivalent molar konsentratsiyasi $c(1/2J_2)$ quyidagicha bog'langan

$$c(J_2) = 2\, c(1/2J_2)$$

$J_3^-/3J^-$ redoks-juftning standart oksidlanish-qaytarilish potensiali katta bo'lmagani sababli, yod eritmasi kaliy permanganat va kaliy dixromatlarga nisbatan kuchsiz oksidlovchi. Yod eritmasi bilan standart oksidlanish-qaytarilish potensiali -0,2 V dan kichik bo'lgan qaytaruvchilarni titrlash mumkin. Yodimetrik usulda $Na_2S_2O_3$, $SnCl_2$, Na_2SO_3, Cu_2Cl_2 va boshqalarni aniqlash mumkin.

Usulning titranti. Titrant sifatida yodni kaliy yodid eritmasidagi $c(1/2J_2) = 0{,}1$ yoki 0,01 mol/dm^3 ekvivalent molar konsentratsiyali eritmasi ishlatiladi.

Titrant eritmasi kimyoviy toza (ruscha qisqartma «x.ч.») kristall yodni sublimatlangan, namunasidan olingan aniq tortimni eritib tayyorlanadi.

Amalda ekvivalent molar konsentratsiyasi 0,1 mol/dm^3 eritmasini tayyorlash uchun 13 g kristallik iod 36 g kaliy yodid eritilgan 50 sm^3 suvda eritilib, hajmi 1 dm^3 bo'lgan o'lchov kolbasida kolbaning belgisigacha distillangan suv bilan suyultiriladi.

So'ngra tayyorlangan eritma, ko'pincha, standart natriy tiosulfat eritmasi bo'yicha standartlanadi. $Na_2S_2O_3$ 0,1 mol/dm^3 standart eritmasini alikvota hajmi standartlanayotgan yod eritmasi bilan indikator - yangi tayyorlangan kraxmal ishtirokida, titrantning ortiqcha bir tomchisi ta'sirida, eritmada barqaror ko'k rang hosil bo'lguncha titrlanadi.

Yodning uchuvchanligi, eritmasini tayyorlashda ishlatilgan suvda bo'lishi mumkin bo'lgan turli organik moddalarni oksidlashi, yod eritmasi tarkibidagi yodid-ionini havodagi kislorod ta'sirida oksidlanishi sabablariga ko'ra yod eritmasi qarorsiz. Yod eritmasidagi yodid-ionining oksidlanishi hisobiga eritmada iodning titri ortib qoladi:

$$4J^- + O_2 + 4H^+ = 2J_2 + 2H_2O.$$

Shuning uchun yodning standartlangan kaliy yodidli eritmasi qopqog'i zich berkiladigan, jigarrang shisha idishda, qorong'u joyda, sovutgichda saqlanadi.

Har gal ishlatishdan avval eritmadagi iodning konsentratsiyasi tekshirib turiladi.

Ekvivalent molar konsentratsiyasi 0,01 mol/dm^3 bo'lgan yodning suyultirilgan eritmasi ekvivalent molar konsentratsiyasi 0,1 mol/ dm^3 bo'lgan eritmani 10 marta suyultirib tayyorlanadi. Yodning suyultirilgan eritmasi titrant sifatida uzoq muddat saqlanmaydi.

Yod eritmasini mishyak (III) oksidi bo'yicha standartlash. Yod eritmasi mishyak (III) oksidi yoki yuqorida bayon etilgandek natriy tiosulfat bilan standartlanadi.

Mishyak (III) oksidi bilan standartlash uchun As_2O_3 ning tortimi ~0,1 mol/dm^3 konsentratsiyali NaOH eritmasida eritiladi. Erish jarayonida arsenit-ioni hosil bo'ladi:

$$As_2O_3 + 6OH^- = 2AsO_3^{3-} + 3H_2O$$

Ishqoriy sharoitda mishyak (III) birikmalari havodagi kislorod ta'sirida mishyak (V) gacha oksidlanib qolmasligi uchun hosil bo'lgan natriy arsenit darhol HCl eritmasi qo'shib, arsenit kislotasiga H_3AsO_3 aylantiriladi. So'ngra hosil bo'lgan arsenit kislota iodning standartlanayotgan eritmasi bilan arsenat kislotasigacha quyidagi reaksiya asosida titrlanadi:

$$H_3AsO_3 + J_2 + H_2O = H_3AsO_4 + 2J^- + 2H^+$$

Mazkur reaksiyada qatnashayotgan redoks-juftlarning xona haroratidagi standart oksidlanish-qaytarilish potensiallari mos ravishda

$$E° = 0{,}56 \text{ V}$$
$$E° = 0{,}54 \text{ V}$$
$$H_3AsO_4 + 2e + 2H^+ = HAsO_2 + 2H_2O,$$
$$J_2 + 2e = 2J^-$$

ya'ni deyarli bir xil bo'lgani sababli, muvozanat doimiysi kichik K ~ 0,16 va reaksiya oxirigacha bormaydi. Muvozanatni o'ng tomonga siljitish va reaksiyani oxirigacha yetkazish uchun titrlash kuchsiz ishqoriy pH ~ 8 muhitda, vodorod ionlarini o'ziga biriktirib oluvchi natriy bikarbonat ishtirokida olib boriladi:

$$H^+ + HCO_3^- = H_2CO_3 \rightleftarrows H_2O + CO_2$$

Bikarbonat anioni vodorod-ionlarini biriktirib karbonat angidrid gazi va kuchsiz elektrolit - suv hosil qilgani sababli muvozanatni o'ng tomonga siljitadi.

Yodimetrik titrlashning sharoitlari. Yodimetrik titrlashni amalga oshirish uchun qator sharoitlarga rioya etmoq kerak va ulardan eng muhimlari:

1) Yodning uchuvchanligini kamaytirish uchun sovutilgan eritma titrlanishi kerak. Harorat ortganda, odatda, qo'llanadigan indikator kraxmalning sezgirligi kamayadi.

2) $J_2 / 2J^-$ redoks- juftning oksidlanish-qaytarilish potensiali boshqalarga nisbatan kichik. Bu redoks-juft ishtirokida boradigan oksid-

lanish-qaytarilish reaksiyalarining muvozanat doimiylari katta emas, reaksiyalar oxirigacha bormaydi. Reaksiyani oxirigacha yo'naltirish uchun titrlashni reaksiya mahsulotini barqaror kompleksga bog'lovchi moddalar ishtirokida olib boriladi.

Masalan, standart sharoitda quyidagi reaksiya

$$2Fe^{2+} + J_2 = 2Fe^{3+} + 2J^-$$

orqasiga, temir (II) va J_2 hosil bo'lish tomoniga siljigan bo'ladi, chunki J_2 / $2J^-$ redoks-juftning standart potensiali Fe^{3+} / Fe^{2+} redoks-juft standart potensialidan ancha kichik bo'lib, temir (II) yod (J_2) bilan oksidlanmaydi. Ammo eritmada komplekson, masalan etilendiamintetraatsetat (EDTA) bo'lganda temir (III) EDTA bilan suvda eruvchan barqaror (barqarorlik doimiysi ~ $1{,}3 \cdot 10^{25}$) kompleks hosil qiladi. Natijada [Fe^{3+}] konsentratsiyasi keskin kamayishi oqibatida Fe^{3+} / Fe^{2+} redoks-juftining potensiali kamayadi. muvozanat o'ngga temir (II) ni temir (III) ga oksidlanishi tomoniga siljiydi. Bunday sharoitda temir (II) ni yodimetrik titrlash mumkin bo'ladi.

3) $J_2 \rightarrow 2J^-$ yarim reaksiyasida gidroksid yoki vodorod-ionlari ishtirok etmagani sababli J_2 / $2J^-$ redoks juftning oksidlanish-qaytarilish standart potensiali nazariy jihatdan pH ga bog'liq emas. Bundan qat'iy nazar eritmaning muhiti yodometrik titrlash natijalariga ta'sir etadi. Ishqoriy sharoitda pH > 9 bo'lganda, quyidagi qo'shimcha reaksiya borishi

$$J_2 + 2OH^- = JO^- + J^- + H_2O$$

tahlil xatoligini oshiradi. Bundan tashqari, hosil bo'layotgan JO^- anionlarining o'zi ham oksidlovchi bo'lib, aniqlovchi modda – qaytaruvchi bilan reaksiyaga kirishadi.

Kuchli kislotali sharoitda yodid-ioni vodorod yodid kislotasini, u esa o'z navbatida yorug'lik va havodagi kislorod ta'sirida quyidagi sxema bo'yicha molekular yodni hosil qiladi:

$$4HJ + O_2 = 2H_2O + 2J_2$$

Shuning uchun yodimetrik titrlash kuchsiz kislotali, neytral yoki juda kuchsiz ishqoriy pH < 8 sharoitda olib boriladi.

Titrlashning so'nggi nuqtasini aniqlash. Yodimetriyada TSN ni aniqlashning turli usullari qo'llanadi.

1) Indikatorsiz usul. Rangsiz eritma yodimetrik titrlanganda titrilanuvchi eritmada $[J_3^-] \sim 5 \cdot 10^{-5}$ mol/dm^3 miqdorida bo'lgandayoq (bu 0,1 mol/dm^3 yod eritmasining ortiqcha bir tomchidan kam miqdori demakdir) uchyodid-ionining to'q sariq rangi aniq seziladi. Sariq rangning paydo bo'lishi ba'zan yodimetrik titrlashning so'nggi nuqtasini aniqlashda ishlatiladi.

TSNni yanada aniqroq ilg'ash uchun titrlanuvchi eritmaga bir necha tomchi uglerod to'rtxloridi yoki xloroform qo'shiladi. Eritma chayqatilganda yod organik erituvchi qatlamiga o'tib, binafsha rang hosil qiladi va titrlash to'xtatiladi.

2) Indikatorli usul. Yodimetriyada indikator sifatida kraxmalning yangi tayyorlangan 1% li eritmasi ishlatiladi. Yodning juda oz miqdori ($5 \cdot 10^{-6}$ mol/dm^3) dayoq ko'k rang namoyon etadi. Eritmada o'chmas ko'k rang hosil bo'lguncha titrlash davom ettiriladi. Harorat ortganda yod kraxmal reaksiyasining sezgirligi kamayadi.

Amalda kraxmal eritmasini tayyorlash uchun 1 g kraxmal 5 sm^3 distillangan suvda aralashtiriladi. Hosil bo'lgan quyqaga aralashtirib turgan holda 100 sm^3 qaynoq suv qo'shiladi, so'ngra aralashma 2 daqiqa davomida qaynatiladi, xona haroratigacha sovutilgach, maqsadga muofiq ishlatiladi.

Kraxmal eritmasining yaroqlilik muddati uch kun.

Yodimetrik titrlashning qo'llanishi. Yodimetriya qaytaruvchilarni, shuningdek suvni, K.Fisher usulida aniqlash maqsadida qo'llaniladi.

Qaytaruvchilarni aniqlash. Yodimetrik titrlash usulida mishyak (III) va uning birikmalari aniqlanadi. Tahlil yuqorida, yodni mishyak (III) oksidi bilan standartlashda bayon etilgandek bajariladi.

Natriy tiosulfat $Na_2S_2O_3$ quyidagi reaksiya asosida bevosita yodimetrik titrlab aniqlanadi:

$$2Na_2S_2O_3 + J_2 = 2NaJ + Na_2S_4O_6$$

Indikator sifatida kraxmalning 1% eritmasi qo'llanadi.

Sulfitlar, masalan Na_2SO_3 qoldiqli titrlash usulida aniqlanadi, chunki natriy sulfit yod bilan bevosita titrlanganda

$$SO_3^{2-} + J_2 + H_2O = SO_4^{2-} + 2J^- + 2H^+$$

reaksiya EN da sekinlashadi, bu esa tahlil aniqligini kamaytiradi.

Sulfit-ionini aniqlash uchun tahlil etiluvchi eritmaga yod eritmasining stexiometrik nisbatidan ortiqcha miqdori qo'shiladi va reaksiya oxirigacha borishi uchun bir oz muddat kutiladi. Reaksiyadan ortib qolgan iod natriy tiosulfatning standart eritmasi bilan eritmaning ko'k rangi o'chguncha titrlanadi.

Hg_2Cl_2, analgin, antipirin, askorbin kislota, gidrazin, kofein, metionin, izoniazid, benzilpenitsillinning kaliyli va natriyli tuzlari tarkibidagi penitsillin yig'indisi, formaldegid va boshqa moddalar yodimetrik usulda aniqlanadi.

Akvametriya. 1935- yilda K.Fisher tomonidan ixtiro etilgan suvning miqdorini aniqlashning yodimetrik usuli - *akvametriya* deyiladi. Bu farmakopeya usuli bo'lib, keng tarqalgan va barcha farmakopeyalarga kiritilgan. Bu usul titrlanuvchi eritma tarkibidagi suvning oltingugurt (IV) oksidi, yod va piridinning metanoldagi eritmasi - *Fisher reaktivi* bilan titrlashga asoslangan. Reaksiya quyidagi ikki bosqichda boradi:

$$H_2O + SO_2 + J_2 + 3C_5H_5N = 2C_5H_5N\,HJ + C_5H_5NSO_3$$
$$C_5H_5NSO_3 + CH_3OH = C_5H_5N\,HSO_4CH_3$$

Bir mol suv uchun bir mol yod sarflanadi. Suvsiz suyuqlik titrlanganda yod sarflanmaydi.

Titrlash, havodan namlik kirib qolishini bartaraf etadigan moslamada, suvsiz kalsiy xlorid, silikagel yoki fosfor angidridi to'ldirilgan naycha bilan berkitilgan byuretka, Fisher reaktivini uzatuvchi idish, shuningdek qurituvchi naycha bilan jihozlangan 100 sm^3 hajmli titrlash kolbasi yordamida bajariladi. Titrlash kolbasidagi eritma magnit aralashtirgichda aralashtiriladi.

Titrlashni bajarish uchun tarkibida 0,03–0,05 g suv tutgan tortimni

quruq titrlash kolbasiga solib, 5 sm^3 metanolda aralashtirib eritiladi va Fisher reaktivi bilan titrlanadi. TSN ko'z bilan eritmaning sariq rangini qizg'ish-jigarrangga (erkin yod rangi) o'tishi bo'yicha yoki elektrometrik usulda aniqlanadi. Parallel ravishda ayni shunday sharoitda 5 sm^3 metanol titrlanadi (puch tajriba). Namunadagi suvning foiz miqdori quyidagicha hisoblanadi:

$$W,\%=100T(V_T-V_o)/m$$

bunda T – Fisher reaktivining suv bo'yicha titri, V_T va V_o – tahlil etiluvchi namuna va toza metanolni titrlash uchun mos ravishda sarflangan Fisher reaktivining hajmi, sm^3; m – tahlil etiluvchi namuna massasi, g.

Fisher reaktivi – titranti ikki xil usulda tayyorlanadi.

Birinchi usulga ko'ra 125 g iod 200 sm^3 suvsiz piridinda eritilib, 300 sm^3 suvsiz metanol qo'shiladi, eritma sovutilgan holda uning massasi 65 grammga ortguncha oltingugurt to'rt oksidi gazi bilan to'yintiriladi, eritma bir litr (dm^3) gacha suvsiz metanol bilan suyultiriladi, aralashtiriladi va bir necha soat saqlanadi. Fisher reaktivi har gal, ishlatishdan avval tarkibida aniq (0,04-0,05 g) suv tutgan namunani 5 sm^3 suvsiz metanoldagi eritmasini titrlab standartlanadi. Parallel ravishda 5 sm^3 suvsiz metanol titrlanadi. Tayyorlangan Fisher reaktivining suv bo'yicha titri taxminan – 0,005 g/sm^3.

Ikkinchi usulda, avvaldan tayyorlangan ikki xil eritma ishlatiladi: №1 - oltingugurt to'rt oksidining piridindagi eritmasi va №2 - yodning metanoldagi (sotuvda mavjud) eritmasi. Mazkur eritmalarni 1 : 2,17 hajmiy nisbatda aralashtirib ishlatiladi. Bunday usulda tayyorlangan Fisher reaktivining suv bo'yicha titri ~0,004 g/sm^3. Uni ham yuqorida bayon etilgandek standartlanadi.

Elektrometrik usulda TSN ni aniqlash uchun №1 va №2 eritmalarni aralashtirib tayyorlangan Fisher reaktivi suvsiz metanol bilan 1 : 1 suyultiriladi, bunday eritmaning suv bo'yicha titri ~0,001 g/sm^3.

№1 eritmani tayyorlash uchun 110 g suvsiz piridin muzli suvda sovutilib massasi 27 grammga ortguncha oltingugurt to'rt oksidi bilan to'yintiriladi. №1 eritmaning ishga yaroqlilik muddati – 6 oy.

№2 eritmani tayyorlash uchun jigarrang shisha idishda 75 g yod 600 sm^3 suvsiz metanol (475 g) da eritiladi, qopqog'i zich berkitilib yod to'liq eriguncha saqlanadi: №2 eritmaning yaroqlilik muddati cheklanmagan.

Fisher reaktivini tayyorlash uchun ishlatiladigan metanol va piridin tarkibidagi namlik 0,1% dan oshmasligi kerak.

Fisher reaktivi vositasida ko'pgina organik va anorganik birikmalar, farmatsevtik preparatlar, metanolda eruvchan va erimaydigan dori vositalar tarkibidagi namlik miqdori aniqlanadi. Namuna metanolda erimasa uning yanchilgan kukuni metanolda aralashtirilib, aralash quyqa Fisher reaktivi bilan titrlanadi.

Fisher reaktivining tarkibiy qismlari bilan reaksiyaga kirishib ketadigan moddalar: askorbin kislota, merkaptanlar, sulfidlar, bikarbonatlar va ishqoriy metall karbonatlari, oksidlar va metallgidroksidlari, aldegidlar, ketonlar tarkibidagi namlikni Fisher usulida aniqlab bo'lmaydi. Karbonil birikmalar va kuchli kislotalardagi suvni elektrometrik usulda aniqlashda EN ni aniqlash uchun Fisher reaktividagi suvsiz metanol suvsiz dimetilformamidga almashtiriladi.

4.10.2. Yodometriya

Usulning mohiyati. Iodometriya yodid-ionini oksidlovchi O_x ta'sirida oksidlanib molekular yod va qaytaruvchi Red hosil bo'lishiga asoslangan

$$2J^- + O_x = J_2 + Red$$

Yodid-ion samarali qaytaruvchi. Ammo kaliy iodid eritmasi titrant sifatida bevosita ishlatilmaydi, chunki KJ eritmasi beqaror, havodagi kislorod ta'sirida oksidlanib ketadi.

Amalda tahlil etilayotgan oksidlovchi eritmasiga ortiqcha kaliy yodid qo'shiladi. Reaksiyaga kirishgan oksidlovchiga ekvivalent miqdorda ajralib chiqqan molekular yod natriy tiosulfat bilan titrlanadi:

$$J_2 + 2Na_2S_2O_3 = 2NaJ + Na_2S_4O_6$$

Ajralgan J_2 miqdori mo'l KJ bilan ta'sirlashgan oksidlovchi miqdoriga ekvivalent bo'lgani sababli uni (J_2) titrlashga sarflangan tiosulfat ham shubhasiz aniqlanayotgan oksidlovchining miqdoriga ekvivalentdir.

Usulning titranti. Yodometriya usulining titranti sifatida natriy tiosulfatning, odatda 0,1, 0,02, 0,01 mol/dm^3 konsentratsiyali standart eritmasi ishlatiladi. Natriy tiosulfat kristallogidrati $Na_2S_2O_3 \times 5H_2O$ saqlanish muddatida qisman suvsizlanib qolishi sababli uning standart eritmasini aniq tortimi bo'yicha tayyorlash mumkin emas. Shuning uchun natriy tiosulfatning taqribiy konsentratsiyali eritmasi tayyorlanib so'ngra standartlanadi.

Natriy tiosulfat eritmasining titri vaqt o'tishi bilan kislotali sharoitda parchalanib, oltingugurt ajralishi (eritma loyqalanib qolishi) sababli o'zgarib qoladi:

$$S_2O_3^{2-} + H^+ = HSO_3^- + S\downarrow$$

Tiosulfat- ioni havodagi kislorod ta'sirida oksidlanib oltingugurt ajralib chiqadi:

$$2S_2O_3^{2-} + O_2 = 2SO_4^{2} + 2S\downarrow$$

Suvli eritmada yorug'lik va mikroorganizmlar ta'sirida ham tiosulfat-ionlari parchalanib ketadi.

Natriy tiosulfat eritmasi pH ~ 9-10 oralig'ida turg'un bo'lgani sababli, uning eritmasiga, barqarorlashtirish uchun, ozroq natriy karbonat Na_2CO_3 yoki natriy bikarbonat $NaHCO_3$ qo'shiladi.

Amalda quyidagi tadbir ko'riladi. Natriy tiosulfatning 0,1 mol/dm^3 konsentratsiyali eritmasini tayyorlash uchun bir litr (dm^3) distillangan suvda 26 g $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ va 0,1 g suvsiz natriy karbonat eritiladi. Tayyorlangan eritma 2 kecha-kunduz davomida qorong'u joyda saqlanadi. Agar mazkur muddat davomida eritma loyqalanib qolsa, filtrlanadi yoki cho'kma chayqatilmasdan ustidagi tiniq eritma boshqa idishga sekin quyib olinadi.

Natriy tiosulfatning suyultirilgan eritmasi 0,1 mol/dm^3 konsentratsiyali eritmani distillangan suv bilan suyultirib tayyorlanadi. Natriy

tiosulfatning suyultirilgan eritmasini uzoq muddat saqlash tavsiya etilmaydi.

Tayyorlangan eritma kaliy yodat KJO_3, kaliy bromat $KBrO_3$, kaliy dixromat $K_2Cr_2O_7$ va boshqa oksidlovchilar bilan standartlanadi. Buning uchun aniq tortim bo'yicha tayyorlangan kaliy dixromat eritmasining alikvota hajmiga kaliy yodid eritmasidan ortiqcha va HCl eritmasidan qo'shib, qorong'u joyda bir necha muddat saqlanadi. Eritmalar aralashmasida quyidagicha reaksiya kechadi:

$$Cr_2O_7^{2} + 6J^{-} + 14H^{+} = 2Cr^{3+} + 3J_2 + 7H_2O$$

Reaksiyaga kirishgan kaliy dixromatga ekvivalent miqdorda ajralgan yod, kraxmal indikatori ishtirokida, standartlanuvchi natriy tiosulfat eritmasi bilan titrlanadi. Indikator - kraxmal eritmasi titrlash oxirrog'ida, eritma sarg'ish - yashil tusga kirgach, qo'shiladi. Eritmaning ko'k rangi och yashilga (xrom (III) akvakompleksining rangi) o'tguncha titrlash davom ettiriladi.

Natriy tiosulfat eritmasining molar konsentratsiyasi quyidagi reaksiyani hisobga olgan holda ekvivalent qonuni asosida hisoblanadi:

$$2S_2O_3^{2-} - 2e = S_4O_6^{2-} \qquad z = n/2 = 2/2 = 1;$$
$$Cr_2O_7^{2-} + 6e + 14H^{+} = 2Cr^{3+} + 7H_2O; \qquad z = n = 6.$$

Binobarin,

$$n\,(Na_2S_2O_3) = n\,(\tfrac{1}{2}\,J_2) = n\,(1/6\,K_2Cr_2O_7)$$
$$c\,(Na_2S_2O_3)\,V\,(Na_2S_2O_3) = c\,(1/6\,K_2Cr_2O_7)\,V\,(K_2Cr_2O_7),$$
$$c(Na_2S_2O_3) = c\,(1/6\,K_2Cr_2O_7)\,V\,(K_2Cr_2O_7) / V\,(Na_2S_2O_3)$$

Natriy tiosulfatning standart eritmasi jigarrang shishali, shliflangan tiqinlik idishda, qorong'u joyda saqlanadi.

Usulning indikatori. Yodometriyada indikator sifatida, odatda, kraxmalning yangi tayyorlangan 1% eritmasi ishlatiladi. Indikator iodning asosiy qismi natriy tiosulfat bilan titrlab bo'lingach, eritmaning rangi sarg'ish yashil-rangga o'tgach qo'shiladi. Kraxmal eritmasi

qo'shilgach eritmada hosil bo'lgan ko'k rang yo'qolguncha titrlash davom ettiriladi.

Yodometriyaning qo'llanilishi. Yodometriya vodorod peroksid H_2O_2, natriy Na_2O_2, magniy MgO_2, bariy BaO_2 peroksidlar, mis (II), kaliy dixromat, kaliy permanganat, natriy arsenat, yod va boshqa oksidlovchilarni aniqlashda ishlatiladi.

Masalan, vodorod peroksid kislotali sharoitda quyidagi reaksiyalar asosida aniqlanadi.:

$$H_2O_2 + 2KJ + H_2SO_4 = J_2 + K_2SO_4 + 2H_2O$$
$$J_2 + 2Na_2S_2O_3 = 2NaJ + Na_2S_4O_6$$

Tahlilni bajarish uchun titrlash kolbasiga quyilgan vodorod peroksid eritmasining alikvota hajmiga sulfat kislota, stexiometrik nisbatdan ortiqcha kaliy yodid eritmasi, katalizator sifatida bir-ikki tomchi ammoniy molibdat eritmasidan qo'shib, kolbaning og'zini yod bug'lanmasiligi uchun buyum oynasi bilan berkitib, reaksiya to'liq oxirigacha borishi uchun, qorong'i joyda 10 daqiqa saqlanadi.

Ajralib chiqqan yod natriy tiosulfatning standart eritmasi bilan eritmaning qizg'ish rangi somon rangiga o'tguncha (yod qoldig'ining rangi) titrlanadi, so'ngra kraxmal eritmasidan bir necha tomchi qo'shilsa eritmada darhol ko'k rang namoyon bo'ladi. Ko'k rang yo'qolguncha titrlash davom ettiriladi.

Vodorod peroksid konsentratsiyasini mazkur yarim reaksiyada uning ekvivalent omili $1/z = 1/2$ ekanligini hisobga olgan holda hisoblanadi:

$$H_2O_2 + 2e^- + 2H^+ = 2H_2O;\ z = n = 2.$$

Binobarin

$$c\,(1/2\ H_2O_2) = c(Na_2S_2O_3)\ V\ (Na_2S_2O_3) / V\ (H_2O_2)$$

barcha hadlar an'anaviy ma'nolarga ega.

Mis (II) miqdori ham shu kabi aniqlanadi. Buning uchun $V(Cu^{2+})$ hajmli, tarkibida mis (II) bo'lgan eritmaga (misning asosli tuzi hosil

bo'lmasligi uchun) sulfat kislota, kaliy yodid eritmasidan ortiqcha qo'shib, aralashma (yod bug'lari yo'qolmasiligi uchun) titrlash kolbasining og'zi shisha bilan berkitilgan holda 10 daqiqa davomida qorong'i joyda saqlanadi. Aralashmada - quyidagi reaksiya kechadi

$$2Cu^{2+} + 4J^{-} = 2CuJ\downarrow + J_2$$

Reaksiyaga kirishgan mis (II) ga ekvivalent miqdorda ajralgan molekular yodni natriy tiosulfatning standart eritmasi bilan och sariq ranggacha titrlab, bir necha tomchi kraxmal eritmasidan qo'shilganda titrlanayotgan eritmaning och sariq rangi darhol ko'k rangga o'tadi. Eritmaning ko'k rangi o'chguncha titrlash davom ettiriladi. Mis (II) konsentratsiyasi yuqorida bayon etilganidek quyidagicha hisoblanadi:

$$c(Cu^{2+}) = c\,(Na_2S_2O_3)\,V\,(N_2S_2O_3) / V\,(Cu^{2+})$$

Mazkur mis (II) ni yodometrik titrlashda Cu^{2+}/Cu^{+} standart oksidlanish-qaytarilish potensiali xona haroratida E° = 0,16 V bo'lib, u J_2/J^{-} redoks-juftining xona haroratidagi standart oksidlanish-qaytarilish potensialining qiymati 0,54 V dan ancha kichik. Shu sababdan mis (II) yodid-ionini oksidlay olmasligi kerak edi. Ammo mazkur reaksiyada mis (I) yodid CuJ cho'kmasi hosil bo'lib, redoks-juftning $[Cu^{+}]$ konsentratsiyasi kamayib ketishi oqibatidan Cu^{2+}/Cu^{+} redoks-juftining muvozanat potensiali (~0,8 V gacha) ortib ketgani uchun muvozanat o'ngga - mis (I) hosil bo'lish tomoniga siljiydi va titrlash ijobiy natija beradi.

Boshqa oksidlovchilar ham shu kabi aniqlanadi.

Tahlil etiluvchi obyekt eritmasidagi yodning miqdori ham natriy tiosulfat standart eritmasi bilan yuqorida bayon etilganidek titrlab aniqlanadi.

4.11. XLORYODIMETRIYA

Qaytaruvchilarni iod monoxlorid JCl titranti bilan aniqlash, farmakopeya usuli, *xloryodimetriya* yoki *xloryodimetrik titrlash* deyiladi.

Usulning mohiyati. Xloryodimetriya quyidagi yarim reaksiyaga asoslangan

$$JCl + 2e^- = J^- + Cl^- \qquad (1)$$

Xona haroratida JCl/J^- redoks-juftning standart oksidlanish-qaytarilish potensiali qiymati 0,795 V.

Yod monoxlorid quyidagicha qaytarilishi ham mumkin

$$2JCl + 2e^- = J_2 + 2Cl^- \qquad (2)$$

JCl/J_2 redoks-juftning standart oksidlanish-qaytarilish potensial yanada katta 1,19 V.

X - qaytaruvchi (1) yarim reaksiya bo'yicha titrlanganda yodid-ioni ajraladi. Qaytaruvchining barcha miqdori JCl bilan reaksiyaga kirishgach, qo'shilgan JCl yodid-ionini oksidlaydi:

$$JCl + J^- = J_2 + Cl^- \qquad (3)$$

(1) va (3) yarim reaksiyalar yig'indisi (2) yarim reaksiyani beradi.

(1) yarim reaksiyaga muofiq JCl bitta molekulasi ikkita n = 1/2 elektron qabul qilmokda. Shuning uchun iod monoxloridning ekvivalent omili 1/z = 1/n = 1/2; yodxloridning ekvivalent molar massasi M (1/2 JCl) = M (JCl) / 2 = 162,358 / 2 = 81,179 g/mol, c (JCl) molar konsentratsiyasi va *c*(1/2 JCl) ekvivalent molar konsentratsiyalari o'zaro quyidagi nisbatda bog'langan

$$c(JCl) = 2c(1/2JCl)$$

Yod monoxlorid oksidlovchi sifatida iodga nisbatan samaraliroq (kuchliroq) va ancha barqaror.

Usulning titranti. Xloryodimetriyada titrant sifatida ekvivalent molar konsentratsiyasi 0,1 mol/dm^3 bo'lgan yod monoxloridning eritmasi qo'llanadi. Yod monoxlorid 27°C da suyuqlanadigan qizil

rangli qattiq modda. Ammo titrant eritmasi yod monoxloridning aniq tortimi bo'yicha tayyorlanmaydi. Yod monoxlorid kuchli kislotali eritmada quyidagi reaksiya asosida:

$$2KJ + KJO_3 + 6HCl = 3JCl + 3KCl + 3H_2O$$

yodid va yodat-ionlarini xlorid kislotali eritmalari bilan tayyorlanadi.

Yod monoxlorid eritmasini tayyorlash uchun 5,53 g kaliy yodid va 3,55 g kaliy yodat tuzlarini shliflangan tiqinli kolbaga solib, 50 sm^3 distillangan suv, 40 sm^3 konsentrik HCl eritmasi qo'shiladi. Reaksiyada hosil bo'lgan yod to'liq erib ketguncha aralashtiriladi. 10 sm^3 xloroform qo'shib aralashma ajratgich voronkaga o'tkazib yaxshilab chayqatiladi.

Organik erituvchi qatlamini binafsha rangda bo'lishi aralashmada ma'lum miqdorda yod borligidan dalolat beradi. Bu holda aralashmaga chayqatilib turgan holda tomchilab 1% KJO_3 eritmasidan organik qatlamning rangi o'chib ketguncha qo'shiladi.

Agar organik qatlam rangsiz bo'lsa organik qatlamda och pushti rang hosil bo'lguncha 1% KJ eritmasidan tomchilab qo'shiladi.

Organik qatlam suv qatlamidan butkul ajralgach, suv qatlamining hajmi bir litrli o'lchov kolbasiga quyib, kolbaning belgisigacha distillangan suv bilan suyultiriladi.

Hosil bo'lgan yod monoxloridning eritmasi limon-sariq rangda bo'ladi.

Yod monoxlorid eritmasi natriy tiosulfatning standart eritmasi bilan standartlanadi. Buning uchun tayyorlangan yod monoxlorid eritmasini 25 sm^3 alikvota hajmini shliflangan tiqinli o'lchov kolbasiga quyib, 1 g kaliy yodid tuzidan solib qorong'i joyda 15 daqiqa saqlanadi. Bu vaqtda quyidagi reaksiya kechadi:

$$JCl + KJ = J_2 + KCl$$

Yod monoxloridga ekvivalent miqdorda ajralgan yod, kraxmal ishtirokida, 0,1 mol/dm^3 konsentratsiyali natriy tiosulfatning standart eritmasi bilan ko'k rang yo'qolguncha titrlanadi.

Yod monoxloridning standartlangan eritmasi qorong'i joyda jigarrang shliflangan tiqinli shisha idishda saqlanadi.

Yod monoxlorid eritmasining titri vaqt o'tishi bilan o'zgarib qolishi sababli har gal ishlatilishidan oldin natriy tiosulfatning standart eritmasi bilan qayta standartlanishi lozim.

Usulning indikatori. Xloryodimetriyada indikator sifatida kraxmal eritmasi ishlatiladi.Qaytaruvchilar titrlanganda (1) yarim reaksiyaga muofiq, eritmada yodid-ionlari yig'ilib qoladi. EN dan so'ng yod monoxlorid eritmasining dastlabki ortiqcha tomchisi yod-ionlari bilan (3) reaksiyada ko'rsatilgandek yodni hosil qiladi, yod o'z navbatida darhol eritmadagi kraxmal bilan ko'k rang hosil qiladi, titrlash to'xtatiladi.Titrlash oxirini potensiometrik usulda ham aniqlash mumkin.

Xloryodimetrik titrlash sharoiti. Titrlash kislotali, neytral yoki kuchsiz ishqoriy sharoitda o'tkaziladi. Kuchli ishqoriy muhitda quyidagi qo'shimcha reaksiya boradi:

$$JCl + 2OH^- = JO^- + Cl^- + H_2O$$

Hosil bo'lgan gipoyodid - ionlarining JO^- o'zi ham aniqlanayotgan qaytaruvchi bilan ta'sirlashuvi mumkin.

Ishqoriy sharoitda yana bir qo'shimcha reaksiya:

$$J_2 + 2OH^- = JO^- + J^- + H_2O$$

aniqlanayotgan qaytaruvchi ta'sirida hosil bo'lgan yod ishtirokida borishi muqarrar. Shuning uchun ishqoriy sharoitda titrlash natijalari aniq bo'lmaydi.

Xloryodimetriyaning qo'llanishi. Xloryodimetriya turli qaytaruvchilar, qator organik dori preparatlar: sulfanilamid hosilalari, barbituratlar, tiobarbituratlar, novokain, rivanol va boshqa organik birikmalarni aniqlashda qo'llaniladi.Yod monoxlorid bilan bevosita titrlash usulida simob (I), qalay (II), mishyak (III), surma (III), temir (II), yodidlar, sulfitlar, tiotsianatlar, askorbin kislotasi, gidrazin va uning hosilalari, gidroxinon, metionin, tiokarbamid va uning hosilalari va bosh-

qa moddalar aniqlanadi. Yuqorida qayd etilganidek, xloryodimetrik titrlashning oxiri, aksariyat hollarda potensiometrik usulda aniqlanadi.

Ba'zi misollarni keltiramiz.

Bevosita titrlash usulida temir (II) quyidagi reaksiya asosida:

$$2Fe^{2+} + JCl = 2Fe^{3+} + J^- + Cl^-$$

kislotali muhitda pH = 0,5–1,0 aniqlanadi. Reaksiya butkul oxirigacha borishi uchun titrlash temir (III) ni barqaror kompleksonat FeY^- ga bog'lab, reaksiyani o'ngga siljituvchi EDTA kompleksoni ishtirokida olib boriladi. Reaksiya tenglamasining umumiy ko'rinishi

$$2Fe^{2+} + JCl + 2H_2Y^{2-} = 2FeY^- + J^- + Cl^- + 4H^+$$

Bunda H_2Y^{2-}–etilendiamintetrasirka kislotasi anionning qisqartirilgan belgisi. Mazkur reaksiyani EN ni potensiometrik usulda aniqlash mumkin.

Ferrotsianidlar ferritsianidlarga qadar quyidagi reaksiya asosida

$$2[Fe(CN)_6]^{4-} + 2JCl = 2[Fe(CN)_6]^{3-} + J_2 + 2Cl^-$$

kuchsiz ishqoriy sharoitda ($NaHCO_3$ ishtirokida) titrlanadi.

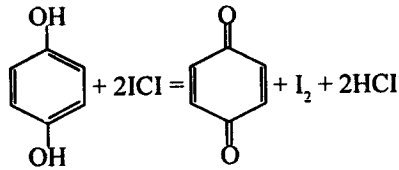
Tiotsianatlar (rodanidlar) neytral, kuchsiz kislotali va kuchsiz ishqoriy sharoitda titrlanadi. Reaksiyani quyidagicha yozish mumkin. Kuchsiz ishqoriy sharoitda:

$$NCS^- + 4JCl + 8OH^- = SO_4^{2-} + JCN + 3J^- + 4Cl^- + 4H_2O$$

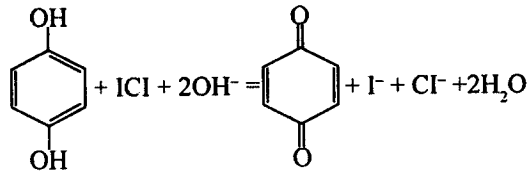
Neytral va kuchsiz kislotali sharoitda

$$NCS^- + 7JCl + 4H_2O = SO_4^{2-} + JCN + 3J_2 + 7Cl^- + 8H^+$$

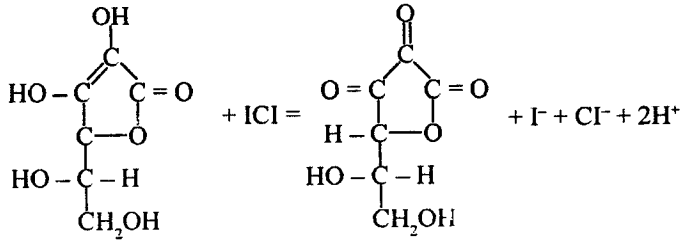
Gidroxinonni $C_6H_4(OH)_2$ xinongacha $C_6H_4O_2$ titrlash ham kuchsiz kislota yoki kuchsiz ishqoriy muhitda quyidagi reaksiyalar asosida olib boriladi. Kuchsiz kislotali muhitda:



Kuchsiz ishqoriy muhitda



Askorbin kislotasi (vitamin C) miqdorini JCl eritmasi bilan bevosita titrlab aniqlash mumkin:



Askorbin kislotasi

Qoldiqni va mahsulotni titrlash usullarida temir (II), simob (I), sulfitlar, fenol, rezortsin salitsilatlar va boshqalar aniqlanadi.

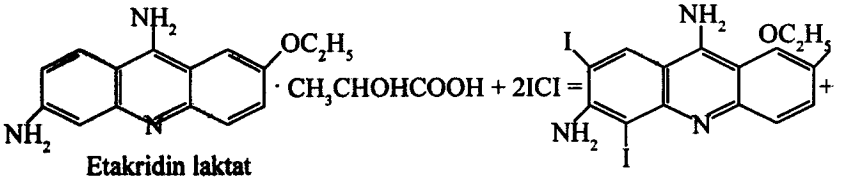
Masalan, temir (II) ni aniqlash uchun, temir (II) bo'lgan eritmaga JCl eritmasidan ortiqcha qo'shilganda

$$2Fe^{2+} + 2JCl = 2Fe^{3+} + J_2 + 2Cl^-$$

reaksiyasi boradi va ajralgan yod *(mahsulot)* natriy tiosulfat bilan titrlanadi.

Hg_2Cl_2ni aniqlash uchun tarkibida simob (I) xloridi bo'lgan tortim JCl eritmasining muayyan ortiqcha miqdori bilan 2–3 daqiqa davomida xlorid kislotali muhitda aralashtiriladi. Hg_2Cl_2 to'liq erib ketgach, 10% KJ eritmasidan ortiqcha qo'shiladi va ajralib chiqqan iod natriy

tiosulfatning standart eritmasi bilan titrlanadi.Yodni biriktirib oluvchi organik dori vositalarni aniqlash uchun, organik birikma eritmasining alikvota hajmiga JCl ning standart eritmasidan ortiqcha miqdorda qo'shib, aralashma reaksiya borishi uchun ma'lum vaqt qoldiriladi. Shundan so'ng aralashmaga ortiqcha kaliy yodid qo'shiladi va ajralib chiqqan yod natriy tiosulfatning standart eritmasi bilan kraxmal indikatori ishtirokida titrlanadi.Masalan, etakridin laktat ana shunday usulda quyidagi reaksiya asosida aniqlanadi



Etakridin laktat

$$+CH_3CHOHCOOH+2HCl$$

$$KJ + JCl = J_2 + KCl$$

qoldiq

$$J_2 + 2Na_2S_2O_3 = 2NaJ + Na_2S_4O_6$$

4.12. YODATOMETRIYA

Turli qaytaruvchilarni kaliy yodatning KJO_3 titrlangan eritmasi bilan titrlab aniqlash - *yodatometriya yoki yodatometrik titrlash* deb ataladi.

Usulning mohiyati. Bu usul quyidagi (1) yarim reaksiyaga asoslangan:

$$JO_3^- + 6e^- + 6H^+ = J^- + 3H_2O \qquad (1)$$

xona haroratida JO_3^-, H^+/J^- redoks-juftning standart potensiali 1,08 V, ya'ni yetarlicha katta qiymatga ega.(1) yarim reaksiyaga muvofiq oksidlovchi $n = 6$ elektron qabul qilmoqda, shu kabi oksidlanish-

qaytarilish jarayonlarda yodat-ionining ekvivalent omili 1/z = 1/n = 1/6. Kaliy yodatning ekvivalent molar massasi

$$M\,(1/6\ KJO_3) = M\,(KJO_3) / 6 = 35{,}6668\ g/mol$$

c (KJO_3) molar konsentratsiya va c (1/6 KJO_3) ekvivalent molar konsentratsiyalar o'zaro quyidagicha bog'langan

$$6c(1/6\ KJO_3) = c(KJO_3)$$

Kislotali sharoitda yodat-ion, sharoitga ko'ra quyida ko'rsatilgandek molekular yodgacha qaytarilishi mumkin:

$$JO_3^- + 5e^- + 6H^+ = 0{,}5 \cdot J_2 + 3H_2O$$

JO_3^-, H^+/J_2 redoks-juftning standart oksidlanish-qaytarilish potensiali xona haroratida 1,195 voltga teng.

Usulning titranti. Titrant sifatida, odatda, KJO_3 ning 0,1 mol/dm^3 ekvivalent molar konsentratsiyali eritmasi ishlatiladi.

Titrant, tozalik darajasi «kimyoviy toza» bo'lgan, kaliy yodatni ~110°C yoki ~160-180°C da doimiy massagacha quritib olingan, aniq tortimi bo'yicha tayyorlanadi. Suvsiz KJO_3 turg'un saqlanadi.

0,1 mol/dm^3 ekvivalent molar konsentratsiyali eritma tayyorlash uchun (taqriban 3,657 g) quritilgan kristalli kaliy yodat, xovonchada yanchilib tortim olinadi va hajmi 1 dm^3 bo'lgan o'lchov kolbasida eritib, kolbaning belgisigacha suyultiriladi.Zarurat bo'lganda titrant quyidagicha standartlanadi. Standartlanuvchi kaliy yodat eritmasining 20 sm^3 hajmini shliflangan tiqinli kolbaga solib, 100 sm^3 distillangan suv, 25 sm^3 suyultirilgan sulfat kislota, 2 g kristalli kaliy yodid qo'shib 10–15 daqiqa qorong'i joyda saqlanadi. Bu muddatda quyidagi reaksiya boradi:

$$KJO_3 + 5KJ + 3H_2SO_4 = 3J_2 + 3K_2SO_4 + 3H_2O$$

Hosil bo'lgan molekular yod 0,1 mol/dm^3 ekvivalent molar konsentratsiyali natriy tiosulfat standart eritmasi bilan kraxmal indikatori ishtirokida titrlanadi.

Kaliy iodatning standart eritmasi shliflangan tiqinli, jigarrang shisha idishda, qorong'i joyda, saqlanadi.

Usulning indikatorlari. TSN ni vizual, ya'ni ko'z bilan chamalab aniqlash usulida kraxmalni yangi tayyorlangan 1% eritmasi yoki suv bilan aralashmaydigan ekstragentlar, suv qatlamidan yodni ekstraksiyalab suv bilan aralashmas binafsha qatlam hosil qiluvchi xloroform, uglerod to'rt xloridi qo'llaniladi.

Indikator sifatida ba'zi bo'yoqlar ham ishlatiladi.

Yodatometriyaning qo'llanilishi. Yodatometrik titrlash usulida qator qaytaruvchi moddalar - qalay (II), surma (III), mishyak (III), Hg_2^{2+}, temir (II), yodidlar, sulfitlar, tiosulfatlar, tiotsianatlar, askorbin kislota, gidrazin, izonikotin kislotasining gidrazidi va boshqalar aniqlanadi.

Qoldiqni titrlash usulida PbO_2, MnO_2, vodorod va bariy peroksid kabi oksidlovchilar ortiqcha qo'shilgan, qaytaruvchi titrant qoldig'ini yodatometrik titrlab aniqlanadi.

Yodidlarni bevosita titrlab aniqlash. Yodid-ionlarini aniqlash (2) va (3) reaksiyalarga asoslangan

$$5J^- + JO_3^- + 6H^+ = 3J_2 + 3H_2O \quad (2)$$

$$2J_2 + JO_3^- + 6HCl = 5JCl + Cl^- + 3H_2O \quad (3)$$

Tahlilni amalga oshirish uchun tekshiriluvchi eritmaga TSN ni aniqlash uchun bir necha tomchi CCl_4 yoki $CHCl_3$ qo'shiladi. Aralashma kaliy yodatning standart eritmasi bilan titrlanadi.

Titrlanuvchi eritma (2) reaksiyada ajralgan yod hisobiga qo'ng'irlashadi, so'ngra titrant JO_3^- qo'shila borgach eritmaning rangi qoldiq yodning och sariq rangigacha yorishadi. Aralashma silkitib aralashtiriladi. Molekular yod organik ekstragentga ekstraksiyalanib binafsha rang hosil qiladi. Titrlash eritmani silkitib aralashtirgan holda organik qatlamdagi binafsha rang o'chguncha davom ettiriladi.

Surma (III) ni bevosita titrlash usulida aniqlash. Surma (III) ni aniqlash uchun tahlil etiluvchi surma (III) ning xlorid kislotali eritmasi kaliy yodatning standart eritmasi bilan titrlanadi. Bunda quyidagi reaksiya boradi:

$$5H[SbCl_4] + 2KJO_3 + 12HCl = J_2 + 5H[SbCl_6] + 2KCl + 6H_2O$$

Ajralgan yod qo'shilayotgan titrant bilan yod monoxloridni hosil qiladi:

$$2J_2 + KJO_3 + 6HCl = 5JCl + KCl + 3H_2O$$

Mazkur reaksiyani titrlash sharoitiga muofiq quyidagicha tasvirlash ham mumkin:

$$2J_2 + KJO_3 + 11HCl = 5HJCl_2 + KCl + 3H_2O$$

Indikator sifatida kraxmal yoki yod ta'sirida binafsha rang hosil qiluvchi organik ekstragent qo'llanadi. Askorbin kislotani aniqlash uchun tahlil etiluvchi eritmaga indikator sifatida ozgina kraxmalning 1% li eritmasidan qo'shiladi. So'ngra kaliy yodatning standart eritmasi bilan eritmada turg'un ko'k rang hosil bo'lguncha titrlanadi. Askorbin kislota $C_6H_8O_6$ yod monoxlorid ta'siridagi kabi (yuqorida bayon etilgandek) $C_6H_6O_6$ gacha oksidlanadi, buni sxematik tarzda quyidagicha tasvirlash mumkin:

$$3C_6H_8O_6 + KJO_3 = 3C_6H_6O_6 + KJ + 3H_2O$$

EN dan so'ng titrantning qo'shilgan birinchi tomchisi yodid-ionini yodgacha oksidlaydi:

$$5J^- + JO_3^- + 6H^+ = 3J_2 + 3H_2O$$

Yod kraxmal indikatori ishtirokida eritmada ko'k rang hosil qiladi.

Boshqa qator moddalarni yodatometrik aniqlash quyidagi reaksiyalarga asoslangan:

$$2SnCl_2 + KJO_3 + 6HCl = 2SnCl_4 + JCl + KCl + 3H_2O$$
$$2HAsO_2 + KJO_3 + 2HCl + H_2O = 2H_3AsO_4 + JCl + KCl$$
$$2Hg_2Cl_2 + KJO_3 + 6HCl = 4HgCl_2 + JCl + KCl + 3H_2O$$

$$Na_2S_2O_3 + 2KJO_3 + 2HCl = Na_2SO_4 + 2JCl + K_2SO_4 + H_2O$$
$$2KNCS + 3KJO_3 + 2HCl = 2JCN + JCl + 2K_2SO_4 + KCl + H_2O$$
$$N_2H_4 + KJO_3 + 2HCl = JCl + N_2 + KCl + 3H_2O$$

4.13. BROMATOMETRIYA

Bromatometriya yoki bromatometrik titrlash usulida qaytaruvchilarning miqdori kaliy bromat $KBrO_3$ standart eritmasi bilan titrlab aniqlanadi.

Usulning mohiyati. Mazkur usul quyidagi yarim reaksiyaga asoslangan

$$BrO_3^- + 6e^- + 6H^+ = Br^- + 3H_2O$$

BrO_3^-, H^+/ Br^- redoks-juftning standart potensiali xona haroratida 1,44 V ga teng, ya'ni ancha katta qiymatga ega. Shuning uchun kaliy bromat kislotali muhitda kuchli oksidlovchi bo'lib ko'pgina qaytaruvchilarni oksidlaydi.

Yuqorida keltirilgan yarim reaksiyaga muofiq shu kabi oksidlanish-qaytarilish jarayonlarida bromat- ionining ekvivalent omili $1/z = 1/n = 1/6$ ga teng. Shu kabi oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarda kaliy bromatning ekvivalent molar massasi quyidagicha

$$M(1/6KBrO_3) = M(KBrO_3) / 6 = 27{,}833 \text{ g/mol}$$

$c(KBrO_3)$ molar konsentratsiya va $c(1/6KBrO_3)$ ekvivalent molar konsentratsiya o'zaro quyidagicha bog'langan

$$6 \cdot c(1/6\ KBrO_3) = c(KBrO_3)$$

Usulning titranti. Mazkur usulda titrant sifatida $KBrO_3$ ning, odatda 0,1 mol/dm^3 ekvivalent molar konsentratsiyali suvdagi eritmasi ishlatiladi. Titrant eritmasi ~150°C da doimiy massagacha quritilgan, kimyoviy toza «x.ч.» markali kaliy bromat kristallarining aniq tortimi bo'yicha tayyorlanadi.

Titrant eritmasini tayyorlash uchun $KBrO_3$ning taqriban 2,80 g *(aniq)* tortimi hajmi 1 dm^3 bo'lgan o'lchov kolbasida distillangan suvda eritilib, kolbaning belgisigacha suyultiriladi.

Zarurat bo'lganda titrant yodometrik usulda yoki mishyak (III) oksidi bo'yicha standartlanadi.

Titrantni yodometrik usulda standartlash. Shliflangan tiqinli titrlash kolbasiga, yuqorida ko'rsatilgandek tayyorlangan kaliy bromat eritmasidan 25 sm^3 quyib, unga 100 sm^3 distillangan suv va 5 sm^3 xlorid kislota eritmasidan qo'shiladi. Shundan so'ng eritmaga 2 g kaliy yodidning 10 sm^3 distillangan suvdagi eritmasi qo'shiladi.

Kolba tiqini bilan berkitib, silkitiladi va quyidagi reaksiya

$$KBrO_3 + 6KJ + 6HCl = 3J_2 + KBr + 6KCl + 3H_2O$$

to'liq borishi uchun 5 daqiqa qorong'i joyda saqlanadi.

Hosil bo'lgan yodni standartlangan 0,1 mol/dm^3 natriy tiosulfat eritmasi bilan indikator – kraxmal ishtirokida titrlanadi.

Titrant shliflangan tiqinli jigarrang shisha idishda qorong'i joyda saqlanadi.

Usulning indikatorlari. Titrant - kaliy bromat eritmasi, rangsiz. Oksidlanish-qaytarilish jarayonida hosil bo'lgan bromid-ionlari ham rangsiz. Bromatometrik titrlashda EN dan keyin titrantning birinchi tomchisi bromid-ionlari bilan qaytarilib bromni hosil qiladi:

$$BrO_3^- + 5Br^- + 6H^+ = 3Br_2 + 3H_2O \qquad (1)$$

Hosil bo'lgan brom eritmada och sariq rang namoyon etadi. Ammo bu rang yorqin emas va TSN ni vizual (ko'z bilan) aniqlash uchun kifoya etmaydi. Shuning uchun bromatometrik titrlash kislotali sharoitda titrlanuvchi eritmada qizil rang namoyon etuvchi metiloranj, metil qizili kabi indikatorlar ishtirokida bajariladi. EN da yuqoridagi reaksiyada ko'rsatilgandek hosil bo'lgan brom ta'sirida, azoindikatorlar bromlanib, ularning qizil rangi, qaytmas tarzda, o'chib ketadi va titrlash tugallanadi.

Titrlanuvchi eritmada, EN ga etmasdan, brom hosil bo'lib qolmasligi uchun titrlash sekin olib boriladi.

α-naftolflavon, n-etoksixrizoidinning xlorid kislotali tuzi, xinolin sarig'i kabi qaytar indikatorlar brom bilan qaytar reaksiya bergani uchun TSN ni aniqlashda ishlatiladi.

Mazkur usul bromid-ionlariga nisbatan kuchliroq qaytaruvchilarni bromatometrik titrlashda qo'llaniladi. Qo'shilgan titrant avval kuchliroq qaytaruvchilarni oksidlaydi. Ular kaliy bromat bilan to'liq oksidlangach, titrant bromid-ionini oksidlaydi. Hosil bo'lgan brom indikator bilan reaksiyaga kirishib, uni bromlaydi va natijada eritma rangsizlanadi.

Titrantning bir qismi, indikator bilan boradigan reaksiyada sarflangani uchun, tarkibida aynan shuncha indikator bo'lgan eritmada puch tajriba o'tkaziladi. Puch titrlashga sarflangan titrant hajmi asosiy titrlash uchun sarflangan titrant hajmidan ayirib tashlanadi.

Bromatometrik titrlashni bajarish sharoitlari. Bromatometrik titrlashda quyidagi holatlar hisobga olinadi.

Eritma kislotali muhitining ta'siri. BrO_3^-, H^+ / Br^- redoks-juftning standart oksidlanish-qaytarilish potensiali vodorod-ionlari konsentratsiyasiga bog'liq bo'lib, eritmaning pH qiymati

$$E = E^\circ + (0{,}059 / 6) \lg ([BrO_3^-] [H^+]^6 / [Br^-])$$

kamaygan sari orta boradi. Shuning uchun bromatometrik titrlash kuchli kislotali sharoitda amalga oshiriladi.

TSN indikator bilan qayd etilganda, titrant - kaliy bromatning qo'shilgan ortiqcha, *birinchi* tomchisi indikator bilan ta'sirlashuvchi, bromni hosil qiladi. Agar EN dan keyin bromning hosil bo'lishiga titrantning ko'p miqdori sarf bo'lsa, tahlilning xatoligi ortib ketadi. Shuning uchun titrlash kaliy bromatning EN dan keyingi minimal miqdoridayoq brom hosil bo'luvchi (1) reaksiya sodir bo'ladigan sharoitda olib boriladi.

(1) reaksiyaning muvozanat doimiysi K katta va xona haroratida

$$K = [Br_2]^3 / [BrO_3^-] [Br^-]^5 [H^+]^6 \approx 10^{36}.$$

Mazkur tenglikka binoan muvozanat holati vodorod-ionlari

konsentratsiyasiga juda ham bog'liq bo'lib, faqat pH < 1 dagina bromid-ionlari bromgacha to'liq oksidlanadi.

Bayon etilgan mulohazalarga muofiq bromatometrik titrlash xlorid kislotaning konsentratsiyasi 1 mol/dm^3 dan kam bo'lmagan eritmada olib boriladi.

Haroratning ta'siri. Bromat-ionlari ishtirokidagi reaksiyalar, odatda, sekin boradi. Reaksiyani tezlatish maqsadida eritma ~70°C gacha isitiladi.

Katalizator ta'siri. Ba'zi hollarda bromatometrik oksidlanish reaksiyasi simob (II) tuzlari ta'sirida tezlashadi.

Bromatometriyaning qo'llanishi. Bromatometrik titrlash qalay (II), mishyak (III), surma (III), temir (II), vodorod peroksid, nitritlar, tiotsianatlar, gidrazin, fenilgidrazin, gidroksilamin, semikarbazid, tiokarbamid, shovul kislota kabi birikmalar bilan bir qatorda As_2O_3, tarkibida mishyak bo'lgan novarsenol, miarsenol, aminarson, osarsol kabi farmatsevtik preparatlardagi mishyak (III) minerallashtirilgach, ularning miqdori aniqlanadi.

Misol tariqasida As_2O_3 ni aniqlashni ko'rib chiqamiz. Tahlilni bajarish uchun mishyak (III) oksid namunasi NaOH eritmasida eritiladi. Bunda natriy arsenit Na_3AsO_3 hosil bo'ladi:

$$As_2O_3 + 6NaOH = 2Na_3AsO_3 + 3H_2O$$

Natriy arsenit ishqoriy muhitda havo ta'siriga chidamsiz, shuning uchun hosil bo'lgan eritmaga darhol konsentrik sulfat kislota qo'shiladi va (reaksiyani tezlatish uchun) qaynaguncha isitiladi, so'ngra kaliy bromid qo'shib kaliy bromatning standart eritmasi bilan metil qizili indikatori ishtirokida (indikator titrlash oxirida qo'shiladi) eritma rangsizlanguncha titrlanadi. Reaksiya quyidagicha boradi:

$$3H_3AsO_3 + KBrO_3 = 3H_3AsO_4 + KBr$$

As_2O_3 ni kaliy bromat bilan H_3AsO_4 gacha oksidlash reaksiyasini umumlashgan holda quyidagicha yozish mumkin:

$$3As_2O_3 + 2KBrO_3 + 9H_2O = 6H_3AsO_4 + 2KBr$$

Mazkur oksidlanish-qaytarilish reaksiyasida As_2O_3 ning ekvivalent molar massasi quyidagi yarim reaksiyaga muofiq

$$As_2O_3 - 4e + 5H_2O = 2H_3AsO_4 + 4H^+$$

M (1/4 As_2O_3) = M (As_2O_3) / 4 = 49,4604, mishyak uchun M(1/2As)= M (As) / 2 = 37,4608.

Surma (III) ni aniqlash vodorod xlorid ishtirokida boradigan quyidagi reaksiyaga asoslangan

$$3H_2[SbCl_5] + KBrO_3 + 3HCl = 3H[SbCl_6] + KBr + 3H_2O$$

Titrlanadigan eritma ~60°C gacha isitiladi. Kaliy bromat bilan titrlash, metiloranj ishtirokida, titrlanuvchi eritmaning qizil rangi och sariqqa o'tguncha titrlanadi.

4.14. BROMOMETRIYA

Bromometriya yoki bromometrik titrlash aniqlanuvchi-qaytaruvchi moddalarning, brom Br_2 eritmasi bilan ta'sirlashishiga asoslangan. U farmakopeya usulidir.

Usulning mohiyati. Mazkur usul quyidagi yarim reaksiyaga asoslangan

$$Br_2 + 2e^- = 2Br^-$$

$Br_2/2Br^-$ redoks-juftning xona haroratidagi standart oksidlanish-qaytarilish potensiali 1,09 V, ya'ni brom kaliy bromatga nisbatan kuchsizroq oksidlovchi. Bundan qat'iy nazar bromometrik titrlash qator organik birikmalarning miqdoriy tahlilida samarali qo'llab kelinmoqda. Chunki organik birikmalarni bromlash reaksiyalari oson va qat'iy stexiometrik nisbatda boradi.

Usulning titranti. Bromning eritmasi beqaror va juda zaharli bo'lgani uchun titrant sifatida qo'llanmaydi. Brom hosil qiluvchi

man'ba sifatida $KBrO_3$ + KBr aralashmasi qo'llaniladi. Kislotali sharoitda bu aralashmadan hosil bo'lgan brom

$$BrO_3^- + 5Br^- + 6H^+ = 3Br_2 + 3H_2O$$

aniqlanuvchi modda bilan reaksiyaga kirishadi.

Bevosita titrlashda tahlil etiluvchi moddaning kislotadagi eritmasiga ortiqcha kaliy bromid, indikator qo'shib, kaliy bromatning standart eritmasi bilan indikatorning rangi o'chguncha titrlanadi. Tabiiyki, aniqlanuvchi modda indikatordan avval bromlanishi lozim. EN da barcha aniqlanuvchi modda bromni biriktirib olgach, ortiqcha brom ta'sirida indikator bromlanadi va eritmaning qizil rangi o'zgaradi.

Qoldiqni va mahsulotni titrlash usullari, odatda, iodometrik titrlash bilan yakunlanadi. Bunday usullarda tahlilni bajarish uchun tahlil etiluvchi moddaning kuchli kislotali eritmasiga kaliy bromat standart eritmasidan ortiqcha ammo aniq miqdori va kaliy bromiddan ortiqcha qo'shib ma'lum muddat saqlanadi. Mazkur muddatda ajralgan brom aniqlanayotgan moddaga birikadi (bromlaydi). So'ngra aralashmaga kaliy yodiddan ortiqcha qo'shiladi. Aniqlanuvchi moddaga birikmay, ortib qolgan bromning qoldig'i yodid-ioni bilan reaksiyaga kirishadi:

$$Br_2 + 2J^- = J_2 + 2Br^-$$

Ajralib chiqqan yod natriy tiosulfatning standart eritmasi bilan titrlanadi.

Bromometriyaning qo'llanishi. Bu usul turli organik birikmalar - jumladan, izoniazid, mezaton, rezortsin, salitsilatlar, streptotsid, sulfamidli preparatlar, timol hamda aminobenzoy kislotalar, anilin, benzonaftol, fenol va boshqa farmatsevtik preparatlarni aniqlashda qo'llaniladi.

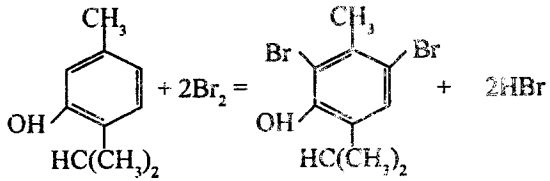
Ba'zi misollarni ko'rib chiqamiz.

Timolni bevosita usulda aniqlash. Tarkibida timol $C_{10}H_{14}O$ bo'lgan tahlil etiluvchi eritmaga stexiometrik nisbatdan ortiqcha kaliy bromid, HCl eritmasi, metiloranj indikatori qo'shib kaliy bromat standart eritmasi bilan eritmaning qizil rangi yo'qolguncha titrlanadi. Titrlash kolbasida quyidagi reaksiyalar sodir bo'ladi.

Bromning hosil bo'lishi:

$$KBrO_3 + 5KBr + 6HCl = 3Br_2 + 6KCl + 3H_2O$$

Timolning bromlanishi:



Timolning barchasi reaksiyaga kirishgach, titrantning ortiqcha, birinchi tomchisi indikatorni bromlab, uning rangini yo'qotuvchi bromni hosil qiladi. Eritma rangsizlangach titrlash tugallanadi.

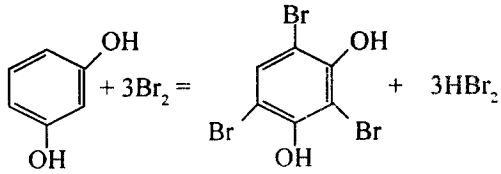
Indikatorning bromlanishi uchun sarflangan titrant miqdorini aniqlash uchun, parallel ravishda, puch titrlash bajariladi.

Timolning bromlanish reaksiyasida bromning ikki molekulasi, ya'ni to'rt atomi qatnashmoqda. Bromning har bir atomi bittadan elektron (n = 4) qabul qilgan. Shuning uchun mazkur reaksiyada timolning ekvivalent omili 1/z = 1/n = 1/4. Timolning ekvivalent molar massasi

$$M\,(1/4\ C_{10}H_{14}O) = M\,(C_{10}H_{14}O) / 4 = 150{,}22 / 4 = 37{,}556\ g/mol.$$

Rezorsinni mahsulotni titrlash usulida aniqlash. Tarkibida rezorsin $C_6H_6O_2$ bo'lgan tahlil etiluvchi eritmaga kaliy bromat standart eritmasidan ortiqcha, ammo aniq miqdori, kaliy bromid va sulfat kislotaning (50%) eritmalaridan ortiqcha qo'shiladi. Eritmalar aralashtirilib, bromlash reaksiyasi oxirigacha borishi uchun 15 daqiqa kutiladi:

$$KBrO_3 + 5KBr + 3H_2SO_4 = 3Br_2 + 3K_2SO_4 + 3H_2O$$



Aralashmaga kaliy yodid eritmasidan ortiqcha qo'shib, quyidagi reaksiya borishi uchun 10 daqiqa kutiladi:

$$Br_2 + 2KJ = J_2 + 2KBr$$

So'ngra yod ishtirokida binafsha rangga bo'yaluvchi xloroformdan ozgina qo'shib, ajralgan yod silkitib aralashtirilgan holda,

$$J_2 + 2Na_2S_2O_3 = 2NaJ + Na_2S_4O_6$$

xloroform qatlami rangsizlanguncha, standatlangan natriy tiosulfat eritmasi bilan titrlanadi.

Rezortsin bilan uch molekula brom, ya'ni bromning 6 atomi reaksiyaga kirishgani sababli mazkur reaksiyada rezortsinning ekvivalent omili $1/z = 1/n = 1/6$ ga va rezortsinning ekvivalent molar massasi. $M(1/6C_6H_6O_2) = M(C_6H_6O_2) / 6 = 110,11 / 6 = 18,35$ g/ mol ga teng. Tahlil etiluvchi eritmadagi rezortsin konsentratsiyasi va massasi ekvivalent qonuni asosida odatdagidek hisoblanadi:

$$n(1/6KBrO_3) = n(1/2Br_2) = n(1/6\ C_6H_6O_2) + n(1/2\ J_2)$$
$$n(1/2\ J_2) = n(Na_2S_2O_3),$$

$$n(1/6KBrO_3) = n(1/6C_6H_6O_2) + n(Na_2S_2O_3),$$

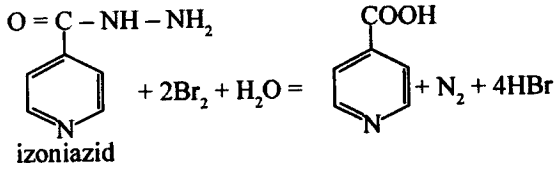
$$c(1/6KBrO_3)\ V(KBrO_3) = c(1/6C_6H_6O_2)\ V(C_6H_6O_2) +$$
$$+ c(Na_2S_2O_3)\ V(Na_2S_2O_3),$$

$$c(1/6C_6H_6O_2) = [c(1/6KBrO_3)\ V(KBrO_3) -$$
$$-c(Na_2S_2O_3)\ V(Na_2S_2O_3)] / V(C_6H_6O_2),$$

$$m(C_6H_6O_2) = c(1/6C_6H_6O_2)\ M(1/6C_6H_6O_2)\ V_{eritma},$$

barcha belgilar an'anaviy ma'nolarga ega.

Izoniazidni aniqlash ham xlorid kislotali muhitda quyidagi reaksiya asosida bajariladi:



izoniazid

Reaksiyadan ortib qolgan bromga, rezortsinni aniqlashdagi kabi ortiqcha kaliy yodid qo'shib, ajralib chiqqan yodni kraxmal indikatori ishtirokida, natriy tiosulfatning standart eritmasi bilan yodometrik usulda titrlanadi. Mazkur reaksiyada izoniazidning ekvivalent omili reaksiyada ikkita brom molekulasi, ya'ni har biri bittadan elektron qabul qiluvchi to'rtta brom atomi qatnashgani sababli 1/z = 1/4 ga teng.

Natriy salitsilatni mahsulot bo'yicha titrlash. Tarkibida natriy salitsilat HOC_6H_4COONa bo'lgan eritmaning alikvota qismiga, reaksiyaning stexiometrik nisbatida talab etilganidan ortiqcha ammo aniq miqdorda, kaliy bromatning standart erimasi, ortiqcha kaliy bromid (tuzi yoki eritmasi), xlorid kislota (konsentrik eritmasi) qo'shiladi. Aralashma salitsil kislota kislotali sharoitda bromlanishi uchun ma'lum muddat saqlanadi. So'ngra aralashmaga kaliy yodid (kristallari yoki eritmasi) qo'shib, silkitib aralashtiriladi va 10 daqiqa saqlanadi. So'ngra indikator sifatida ozgina xloroform qo'shib, qattiq silkitilgan holda sekin-asta ajralib chiqqan mahsulot – yod natriy tiosulfatning standart eritmasi bilan xloroform qatlamining binafsha rangi o'chib ketguncha titrlanadi.

Tahlil jarayonida quyidagi reaksiyalar boradi:

$$HOC_6H_4COONa \rightarrow Na^+ + HOC_6H_4COO^-$$

natriy salitsilat — salitsilat-ioni

$$HOC_6H_4COO^- + H^+ = HOC_6H_4COOH\downarrow$$

salitsil kislota

$$BrO_3^- + 5Br^- + 6H^+ = 3Br_2 + 3H_2O$$

$$HOC_6H_4COOH + 3Br_2 = HOC_6H_2Br_3 + CO_2 + 3HBr$$

$$Br_2 + 2KJ = J_2 + 2KBr$$

qoldiq

$$J_2 + 2Na_2S_2O_3 = 2NaJ + Na_2S_4O_6$$

Mazkur reaksiyada bromning uch molekulasi, ya'ni har biri bittadan elektron qabul qiluvchi oltita brom atomi ishtirok etmoqda. Shuning uchun natriy salitsilatning ekvivalent omili 1/z = 1/n = 1/6 ga teng.

Tahlil etiluvchi eritmadagi natriy salitsilat konsentratsiyasi va massasi odatdagidek ekvivalentlar qonuni asosida hisoblanadi:

$$n\,(1/6\ KBrO_3) = n\,(1/2\ Br_2) = n\,(1/6\ NaSal) + n\,(1/2\ J_2),$$
$$n\,(1/2) = n\,(Na_2S_2O_3),$$
$$n\,(1/6\ KBrO_3) = n\,(1/6\ NaSal) + n\,(Na_2S_2O_3),$$
$$c(1/2\ KBrO_3)\ V\,(KBrO_3) = c\,(1/_2\ NaSal)\ V\,(NaSal) +$$
$$+ c\,(Na_2S_2O_3)\ V\,(Na_2S_2O_3),$$
$$c(1/6\ NaSal) = [c(1/6KBrO_3)\ V\,(KBrO_3) -$$
$$- c(Na_2S_2O_3)\ V(Na_2S_2O_3)] / V(NaSal),$$
$$m\,(NaSal) = c(1/6\ NaSal)\ M\,(1/6\ NaSal)V_{eritma}$$

bunda: NaSal – natriy salitsilatning qisqa belgilanishi, boshqa belgilar an'anaviy ma'nolarga ega.

Tahlil natijalariga ko'ra tahlil etilayotgan preparat tarkibidagi natriy salitsilatning massa ulushi hisoblanadi. Preparatning massasi *m* bo'lsa, namunadagi natriy salitsilatning massa ulushi quyidagiga teng:

$$W, \% = m\,(NaSal) \cdot 100\% / m$$

4.15. NITRITOMETRIYA

Nitritometriya yoki nitritometrik titrlash miqdoriy tahlil turi bo'lib, unda titrant sifatida natriy nitrit $NaNO_2$ qo'llaniladi. Bu farmakopeya usuli turli moddalarni, jumladan, ko'pchilik farmatsevtik preparatlarni aniqlashda qo'llanadi.

Usulning mohiyati. Nitritometriya kislotali muhitda sodir bo'ladigan quyidagi reaksiyaga asoslangan

$$NO_2^- + e^- + 2H^+ = NO + H_2O$$

NO_2^-/NO redoks-juftning xona haroratidagi standart oksidlanish-qaytarilish potensiali 0,98 V. Mazkur redoks-juftning muvozanat potensiali vodorod-ionlari konsentratsiyasi ortgan sari ortib boradi:

$$E = 0{,}98 + \lg ([NO_2^-] [H^+]^2 / [NO])$$

shuning uchun muhitning pH qiymati kamaygan (kislotaligi ortgan) sari nitrit ionining oksidlovchi xossasi orta boradi. Nitritometrik titrlash kislotali sharoitda olib boriladi. Mazkur oksidlanish-qaytarilish yarim reaksiyasida bitta elektron ishtirok etayotganligi sababli natriy nitritning ekvivalent omili birga; ekvivalent molar massasi - molekular massaga; ekvivalent molar konsentratsiyasi molar konsentratsiyaga teng.

Usulning titranti. Titrant sifatida natriy nitritning $NaNO_2$ suvdagi, ko'p hollarda 0,5 yoki 0,1 mol/dm^3 konsentratsiyali eritmasi ishlatiladi. Avval taqribiy konsentratsiyali eritma tayyorlanib, so'ngra ko'p hollarda, sulfanil kislota $NH_2C_6H_4SO_3H$ yoki kaliy permanganatning standartlangan eritmasi bilan standartlanadi.

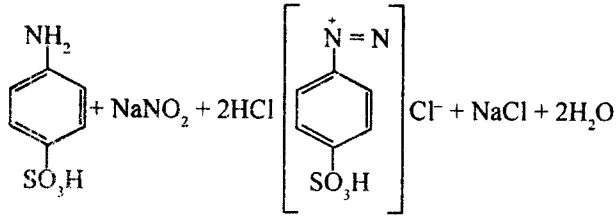
Ba'zan natriy nitrit eritmasini standartlash uchun n-aminobenzoy kislota, n-aminoetilbenzoat, gidrazin sulfat, sulfamin kislotadan ham foydalaniladi.

Titrantning 0,1 mol/dm^3 eritmasini tayyorlash uchun 7,3 g natriy nitrit 1 dm^3 hajmli o'lchov kolbasida eritiladi va belgisigacha suyultiriladi. So'ngra eritma sulfanil kislota, streptotsid yoki kaliy permanganat bo'yicha standartlanadi.

Sulfanil kislota bo'yicha standartlash. Sulfanil kislotaning standart eritmasini tayyorlash uchun uning aniq tortimi, eruvchan aralashma hosil qilish uchun natriy gidrokarbonat $NaHCO_3$ ishtirokida suvda eritiladi.

Eritmani tayyorlash uchun dastlab ikki karra qayta kristallangan va ~120°C da doimiy massagacha quritilgan sulfanil kislotaning ~0,2 g (aniq) tortimini 0,1 g $NaHCO_3$ bilan aralashtirib 10 sm^3 suvda eritiladi, aralashmaga yana 60 sm^3 suv, 10 sm^3 suyultirilgan HCl va (reaksiyani tezlatish uchun) 1 g KBr qo'shib standartlanuvchi natriy nitrit eritmasi bilan titrlanadi.

Sulfanil kislotaning natriy nitrit bilan xlorid kislota sharoitidagi diazoniy tuzi hosil qilish reaksiyasi



sekin boradi, shuning uchun natriy nitrit eritmasidan, titrlash kolbasini yaxshi aralashtirgan holda, avvaliga bir daqiqada ~2 sm^3, titrlash oxiriga yakinlashgach (EN ga etishiga ~0,5 sm^3 qolganda), bir daqiqada 0,05 sm^3 (ya'ni 1 tomchi) tezlikda qo'shiladi.

TSN potensiometrik usulda yoki vizual indikatorli usulda tropeolin 00 ni metilen ko'ki bilan aralashmasi yoki neytral qizil indikatorlar ishtirokida aniqlanadi.

Natriy nitritning standartlangan eritmasi qorong'i joyda shliflangan tiqinli jigarrang shishada saqlanadi.

Natriy nitritning 0,05 mol/dm^3 eritmasi ham shunday tayyorlanib standartlanadi.

Kaliy permanganat bo'yicha standartlash – qoldiqni permanganatometrik titrlash usulida yodometrik yakunlash bilan bajariladi.

Stexiometrik miqdorga nisbatan ortiqcha olingan kaliy permanganatning standart eritmasining aniq hajmiga sulfat kislota qo'shib, reaksiyani tezlatish maqsadida ~40°C gacha isitiladi, so'ngra natriy nitrit eritmasining aniq o'lchangan hajmi qo'shiladi va aralashma 15–20 daqiqa saqlanadi. Mazkur vaqtda quyidagi reaksiya boradi

$$5NO_2^- + 2MnO_4^- + 6H^+ = 5NO_3^- + 2Mn^{2+} + 3H_2O$$

so'ngra aralashmaga 10% kaliy yodid eritmasidan ortiqcha qo'shib, kolbaning og'zi shisha bilan berkitilgan holda ~5 daqiqa qorong'i joyda saqlanadi. Kaliy yodid kaliy permanganatning qoldig'i bilan molekular iod hosil qiladi:

$$2MnO_4^- + 10J^- + 16H^+ = 2Mn^{2+} + 5J_2 + 8H_2O.$$

Aralashma suv bilan bir oz suyultirilib uning tarkibidagi yod natriy tiosulfatning 0,05 mol/dm³ li eritmasi bilan och sariq ranggacha (titrlanmay qolgan yod qoldig'ining rangi) titrlanadi. so'ngra kraxmalning 1–2% eritmasidan ozgina qo'shilganda eritma ko'k rangga bo'yaladi. Eritmaning ko'k rangi keskin rangsizlanguncha titrlash davom ettiriladi.

Titrlash natijalari ekvivalentlar qonuniga muvofiq odatdagidek hisoblanadi:

$$n(1/5\ J_2\ KMnO_4) = n(1/2\ NaNO_2) + n(1/2\ J_2),$$
$$n(1/2\ J_2) = n(1/2\ Na_2S_2O_3),$$
$$n(NaNO_2) = n(1/5\ KMnO_4) - n(Na_2S_2O_3),$$
$$c(NaNO_2)\,V(NaNO_2) = c(1/5\ KMnO_4)\,V(KMnO_4) - c(Na_2S_2O_3)\,V(Na_2S_2O_3),$$
$$c(NaNO_2) = [c(1/5\ KMnO_4)\,V(KMnO_4) - c(Na_2S_2O_3)\,V(Na_2S_2O_3)] / V(NaNO_2).$$

Nitrit-ioni kislotali sharoitda beqaror bo'lib, azot oksidlariga (gazlarga) parchalanadi:

$$NO_2^- + H^+ = HNO_2$$
$$2HNO_2 = NO + NO_2 + H_2O$$

Shuning uchun nitritometrik titrlashda natriy nitrit eritmasi titrlanuvchi kislotali eritmaga qo'shiladi; natriy nitrit eritmasiga titrlashdan avval kislota qo'shilmaydi.

Natriy nitritning mo'tadil konsentratsiyali eritmalari nisbatan barqaror, juda suyultirilgan eritmalarda nitrit-ion nitrat-ionigacha oksidlanadi.

Titrlash oxirini aniqlash. Nitritometrik titrlashning so'nggi nuqtasi ko'pincha elektrometrik-potensiometrik titrlash usulida aniqlanadi.

TSN ni aniqlashning vizual indikatorli usulida indikatorlarning ikki guruhi: ichki va tashqi indikatorlar qo'llanadi.

Ichki indikator sifatida tropeolin 00 (malina rangi ko'kka o'zgaradi), tropeolin 00 ning metilen ko'ki bilan aralashmasi (qizil binafsha rangi ko'kka o'zgaruvchi), neytral qizil, safranin J, metianil sarig'i, 2K-kislota ko'ki kabi redoks-indikatorlar qo'llanadi.

Tashqi indikator sifatida kraxmal va kaliy yodid shimdirib, so'ngra quritilgan yodidkraxmal qog'ozi ishlatiladi.

Tashqi indikator qo'llanganda titrlash davomida (ma'lum vaqt oralig'ida), titrlanuvchi aralashmaning bir tomchisi yodokraxmal qog'oziga ta'sir ettirib kuzatib boriladi. EN gacha titrlanuvchi eritmada ortiqcha oksidlovchi – nitrit-ionlari yo'qligi sababli, yodokraxmal qog'ozida yodid-ionining oksidlanishi sodir bo'lmaydi va qog'oz ko'karmaydi. EN dan o'tgach titrlash kolbasiga tushgan titrantning birinchi ortiqcha tomchisidan eritmada NO_2^- anionlari paydo bo'lgani sababli yodidokraxmal qog'ozidagi yodid-ionlari nitrit-ionlari ta'sirida yodgacha oksidlanadi:

$$2J^- + 2NO_2^- + 4H^+ = J_2 + 2NO + 2H_2O$$

Hosil bo'lgan yod qog'ozga shimdirilgan kraxmal bilan ko'k rang hosil qiladi. Titrlanayotgan eritmadan, unga titrant tomchisi qo'shilgach bir daqiqadan keyin olingan bir tomchi namuna qog'ozni *darhol* ko'kartirganda titrlash to'xtatiladi.

Parallel ravishda qog'ozdagi ko'k rang hosil bo'lishi uchun kifoya etadigan titrant hajmini aniqlash uchun puch titrlash o'tkaziladi.

Nitritometriyaning qo'llanilishi. Nitritometrik titrlash anorganik moddalar – qalay (II), mishyak (III), temir (II), gidrazin va uning hosilalari bilan bir qatorda tarkibida birlamchi yoki ikkilamchi aromatik aminoguruh, aromatik nitroguruh saqlagan organik birikmalar, gidrozidlar, shuningdek anestezin, dikain, levomitsetin, naganin, novokain, novokainamid, norsulfazol, paratsetamol, streptotsid, sulgin, sulfadimezin, natriy sulfamil, urotropin, etazol va boshqa farmatsevtik preparatlar miqdoriy tahlilida qo'llanadi.

Masalan, temir (II) ni nitritometrik aniqlash quyidagi reaksiyaga asoslangan

$$Fe^{2+} + NO_2^- + 2H^+ = Fe^{3+} + NO + H_2O.$$

Titrlash hosil bo'lgan temir (III) ni mustahkam kompleksonatga bog'lab, muvozanatni o'ng tomonga siljituvchi EDTA kompleksoni ishtirokida bajariladi.

Nitritometrik titrlash vositasida ko'p hollarda aromatik aminlar aniqlanadi. Aromatik aminlar xlorid yoki sulfat kislotali muhitda natriy nitrit bilan reaksiyani tezlatuvchi bromid-ionlari ishtirokida diazoniy tuzlarini hosil qiladi:

$$R - NH_2 + NO_2^- + 2H^+ = [R - N \equiv N]^+ + 2H_2O$$

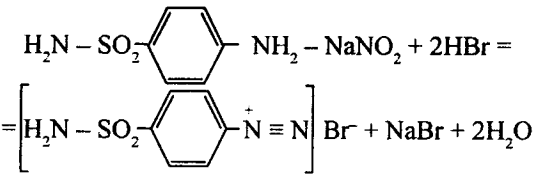
bunda *R* – aromatik radikal.

Titrlashning oxiri ko'p hollarda potensiometrik usulda aniqlanadi; lekin TSN vizual indikator usulida redoks-indikatorlar vositasida ham aniqlanishi mumkin.

Usulning bajarilish uslubi quyidagicha. Tahlil etilayotgan preparatning taqriban 0,001 mol aniq massasi 10 sm^3 suv va 10 sm^3 suyultirilgan xlorid kislota aralashmasida eritiladi. Eritma 80 sm^3 gacha suyultiriladi, 1 g kristalli kaliy bromid qo'shiladi, aralashtirilib 0,1 mol/dm^3 konsentratsiyali natriy nitrit titranti bilan tinimsiz aralashtirilib turilgan holda titrlanadi. Yuqorida bayon etilgan titrantni standartlashdagi kabi, titrant avvalida bir daqiqada 2 sm^3 tezlikda, titrlash so'ngida esa (EN ga yetish uchun 0,5 sm^3 titrant qo'shilishi kerak bo'lgan holatda) bir daqiqada 0,05 sm^3 tezlikda qo'shiladi.

Titrlanuvchi eritma harorati 15–20°C dan oshmasligi lozim, ba'zan diazoniy tuzlari parchalanib, HNO_2 bilan reaksiyaga kirishib ketmasligi uchun titrlanuvchi eritma 0–5°C gacha sovutiladi.

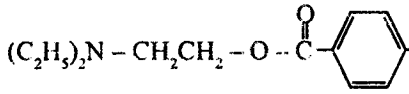
Masalan streptotsid quyidagi reaksiya asosida aniqlanadi:

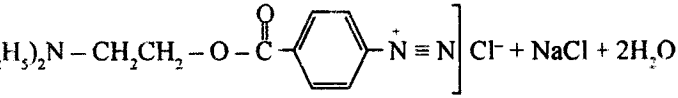


Mazkur reaksiyada streptotsidning bir molekulasi bilan natriy

nitritning bitta molekulasi reaksiyaga kirishayotgani sababli streptotsidning ekvivalent omili birga teng.

Novokain ham shunday aniqlanadi:





Titrlash, harorat 18–20°C dan oshmagani holda, ichki indikator tropeolin 00 (0,03% eritmasi) va metilen ko'ki (0,02% eritmasi) aralashmasi ishtirokida, qizil-binafsha rang havorangga o'tguncha *sekin* olib boriladi.

Titrlash oxirini yuqorida aytilgandek potensiometrik usulda ham aniqlash mumkin.

Aromatik nitrobirikmalar nitritometrik aniqlanganda nitro guruh kislotali muhitda rux kukuni bilan amino guruhgacha qaytariladi, so'ngra natriy nitrit eritmasi bilan titrlanadi.

Levomitsetin ana shunday aniqlanadi:

Titrlashning oxirgi nuqtasi yodidkraxmal qog'ozi bilan aniqlanadi.

Ikkilamchi aromatik aminlar $RNHR^1$ natriy nitrit bilan xlorid kislotali sharoitda quyidagi sxema bo'yicha nitrozoaminlarni hosil qiladi:

Reaksiyani tezlatish maqsadida eritmaga kaliy bromid qo'shiladi. Titrlash oxiri yodidkraxmal qog'ozi vositasida aniqlanadi. Masalan, difenilamin $HN(C_6H_5)_2$ ana shunday aniqlanadi.

4.16. SERIMETRIYA

Serimetriya yoki serimetrik titrlash usuli – aniqlanuvchi moddani seriy (IV) sulfat eritmasi bilan titrlashga asoslangan farmakopeya usulidir.

Usulning mohiyati. Serimetriya quyidagi yarim reaksiyaga asoslangan

$$Ce^{4+} + e^- = Ce^{3+}$$

Seriy (IV) kuchli oksidlovchi bo'lib, uning oksidlovchilik faolligi kaliy permanganatnikiga yaqin. Eritmada seriy (IV) kompleks birikma holida mavjud bo'ladi. Odatda, oksidlovchi sifatida seriy (IV) kislotali eritmalari ishlatiladi, biroq Ce^{4+} / Ce^{3+} redoks-juftning oksidlanish-qaytarilish potensiali seriy bilan kompleks hosil qiluvchi kislota anionlarining tabiatiga bog'liq. Seriy (IV) ning turli kislotalardagi bir molarli eritmalarida mazkur redoks-juftning standart oksidlanish-qaytarilish potensiallari quyidagicha

E°,V	Kislota eritmasi
1,7	$HClO_4$
1,61	HNO_3
1,44	H_2SO_4
1,28	HCl

Serimetrik titrlash kislotali sharoitda olib boriladi.

Yuqorida keltirilgan oksidlanish-qaytarilish reaksiyasida bitta elektron qatnashmoqda, shuning uchun seriy (IV) ning ekvivalent omili birga teng.

Usulning titranti. Titrant sifatida seriy (IV) sulfatning konsentratsiyasi 0,01 yoki 0,1 mol/dm^3 bo'lgan kislotali eritmalari ishlatiladi.

Seriy (IV) ionining kislotali eritmalarda turli komplekslari mavjud bo'lib, ularning tarkibi aniq ma'lum emas.

Seriy (IV) sulfatning sulfat kislotadagi eritmalari pH < 1 muhitda barqaror bo'lib, ~100°C haroratda ham titri o'zgarmay saqlanadi.

Eritmaning pH qiymati ortganda seriy (IV) suv bilan gidrolizlanib oz eruvchan asosli tuz ar hosil qiladi. Seriy (IV) ning xlorid va nitrat kislotadagi eritmalarining turg'unligi kamroq bo'lib, ular suvni parchalaydi. Vaqt o'tishi bilan ularni seriy (IV) bo'yicha titri (bir oyda -0,3–1% ga) sekin-asta kamaya boradi.

Titrantni avval taqribiy konsentratsiyali eritmasi tayyorlanib, so'ngra standartlanadi.

Tarkibida seriy (IV) bo'lgan eritmalar $Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$, $(NH_4)_4[Ce(SO_4)_4] \cdot 2H_2O$, $Ce(OH)_4$ kabi birikmalardan ham tayyorlanishi mumkin. Odatda, titrant eritmasini seriy (IV) sulfat tetragidrati yoki ammoniy tetrasulfatseriat (IV) tuzidan tayyorlanadi.

Seriy sulfatni 0,1 mol/dm^3 sulfat kislotali eritmasi quyidagi ikki usulning birida tayyorlanadi.

Birinchi usulda 500 sm^3 suvga 28 sm^3 konsentrik sulfat kislotani aralashtirib unda 40,4 g $Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ eritiladi. Eritma sovutilgach, 1000 sm^3 hajmgacha suyultiriladi.

Ikkinchi usulda 65 g $(NH_4)_4[Ce(SO_4)_4] \cdot 2H_2O$ 1 mol/dm^3 ekvivalent molar konsentratsiyali sulfat kislotada eritilib 1000 sm^3 gacha suyultiriladi.

Tayyorlanadigan sulfat kislotali eritmaga pH qiymati pH < 1 bo'lguncha sulfat kislota qo'shiladi.

Seriy (IV) sulfatning kislotali eritmasi yodometrik usulda standartlanadi. Buning uchun yuqorida ko'rsatilgandek tayyorlangan eritmaning 25 sm^3 hajmiga 20 sm^3 suyultirilgan sulfat kislota, 20 sm^3 suv va 10 sm^3 kaliy yodidning 10% eritmasidan qo'shiladi. Bunda quyidagi reaksiya boradi:

$$Ce^{4+} + J^- = Ce^{3+} + 0{,}5\ J_2$$

Hosil bo'lgan yod natriy tiosulfatning 0,1 mol/dm^3 standart eritmasi bilan kraxmal indikatori ishtirokida standartlanadi.

Titrantning 0,01 mol/dm^3 konsentratsiyali eritmasini tayyorlash uchun 500 sm^3 hajmli o'lchov kolbasiga, yuqoridagidek tayyorlangan 0,1 mol/dm^3 konsentratsiyali seriy (IV) ning sulfat kislotali eritmasidan 50 sm^3 olib, unga 250 sm^3 sulfat kislota eritmasidan (1 mol/dm^3)

qo'shiladi va kolbaning belgisigacha suyultiriladi. Tayyorlangan eritma yodometrik usulda standartlanadi. Buning uchun standartlanayotgan seriy (IV) sulfat kislotali eritmasini 25 sm^3 hajmiga 2 sm^3 suyultirilgan sulfat kislota va 10 sm^3 kaliy yodid eritmasidan qo'shiladi. Ajralib chiqqan yod natriy tiosulfatning 0,01 mol/dm^3 konsentratsiyali eritmasi bilan kraxmal indikatori ishtirokida titrlanadi.

Seriy (IV) ning sulfat kislotali eritmalarini natriy oksalat yoki mishyak (III) oksidi bo'yicha ham standartlash mumkin. Tegishli reaksiyalar sekin boradi, ularni tezlatish uchun katalizator sifatida osmiy (VIII) oksidi, yod monoxloridi JCl qo'shiladi.

Natriy oksalat bo'yicha standartlash quyidagi reaksiyaga asoslangan

$$2Ce^{4+} + C_2O_4^{2-} = 2Ce^{3+} + 2CO_2$$

Titrlash ~70°C haroratda indikator ishtirokida olib boriladi.

Indikatorli usullar. Seriy (IV) kislotali eritmasi sarg'ish-zarg'aldoq rangda, seriy (III) eritmasi esa rangsiz. Ammo seriy (IV) eritmasi rangining yorqinligi yetarli emas, binobarin TSN ni eritmaning rangini o'zgarishiga qarab vizual usulda aniqlab bo'lmaydi. Shuning uchun serimetrik titrlash ferroin, orto-fenantrolin, difenilamin, 2,2-dipiridil kabi redoks-indikatorlar ishtirokida olib boriladi.

Titrlash so'nggi nuqtasini potensiometrik usulda ham aniqlash mumkin.

Serimetriyaning qo'llanilishi. Serimetrik titrlash usulida ko'pgina qaytaruvchilar: simob (I), qalay (II), mishyak (III), surma (III), temir (II), yodidlar, nitritlar, tiosulfatlar, vodorod peroksid, shovul kislota va oksalatlar, askorbin kislota, aminlar, aminokislotalar, fenollar, uglevodlar; shuningdek aminazin, tokoferol atsetat (vitamin E), vikasol, etamzilat (dietilamoniy 2,5 digidroksiben-zolsulfonati) kabi farmatsevtik preparatlar aniqlanadi.

Masalan, temir (II) sulfat yoki glyukonat tarkibidagi temirni aniqlash uchun preparat tortimini suyultirilgan sulfat va fosfat kislotalar (fosfat kislota hosil bo'lgan temir (III)ni bog'laydi) aralashmasida eritilib, ferroin yoki orto-fenantrolin indikatorlari vositasida seriy (IV) sulfat standart eritmasi bilan titrlanadi.

Mazkur usul qator afzalliklarga ega: Ce^{4+} / Ce^{3+} redoks-jufti standart potensial qiymatining kattaligi ko'pchilik qaytaruvchi moddalarni aniqlash imkonini beradi; titrant eritmalari barqaror bo'lib, saqlanish muddatida titri o'zgarib qolmaydi; seriy (IV) ishtirokidagi reaksiyalarda stexiometrik nisbat oddiy: xlorid-ionlari mavjud bo'lgan eritmalarda permanganatometrik titrlashni olib borish mumkin emas, ammo serimetrik titrlashni xlorid-ionlari ishtirokida ham olib borish mumkin.

Kamchiligi - neytral va ishqoriy muhitda titrlash mumkin emas; permanganatometriya usulida indikatorga zaruriyat yo'q serimetriyani indikatorsiz bajarib bo'lmaydi; seriy birikmalari nisbatan qimmat.

4.17. TO'RTINCHI BOBGA DOIR MISOL VA MASALALAR

4.17.1. Misollar

1. Kislotali muhitda bromat BrO_3^- va arsenit AsO_3^{3-} anionlar orasida boradigan oksidlanish-qaytarilish reaksiyasida kaliy bromat $KBrO_3$ va mishyak (III) ning ekvivalent molar massalarini hisoblang.

Yechilishi. Tegishli yarim reaksiyalar asosida reaksiyani ion ko'rinishida yozamiz:

$$\begin{array}{l} BrO^-_3 + 6e + H^+ = Br^- + 3H_2O \\ AsO^{3-}_3 - 2e + H_2O = AsO^{3-}_4 + 2H^+ \end{array} \Big| \quad \times 3$$

$$BrO^-_3 + 3AsO^{3-}_3 = Br^- + 3AsO^{3-}_4$$

Oksidlanish-qaytarilish jarayonida reagentning ekvivalent molar massasi molar massani tegishli yarim reaksiyadagi elektronlar soni nisbatiga teng:

$$M\,(1/6\ KBrO_3) = M\,(KBrO_3) / 6 = 167{,}00 / 6 = 27{,}833$$
$$M\,(1/2\ As''') = M\,(As''') / 2 = 74{,}9216 / 2 = 37{,}4608$$

2. Temirning massa ulushi W(Fe)=10% bo'lgan namunadagi temirni permanganatometrik aniqlash uchun olinadigan tortim massasini hisoblang. Olingan tortim suvda eritib tayyorlangan va sulfat kislota qo'shilgan tahlil etiluvchi eritmaning V = 25 sm^3 = 0,025 dm^3 hajmida temir (II) ning ekvivalent molar konsentratsiyasi $c(Fe^{2+})$ ~ 0,05 mol/dm^3 bo'lishi kerak.

Yechilishi. Temirni permanganatometrik aniqlash quyidagi reaksiyaga asoslangan

$$5Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ = Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O.$$

Bitta Fe^{2+} ioni bitta elektron bermoqda, binobarin mazkur reaksiyada temir (II) ning ekvivalent molar massasi uning molar massasiga teng.

Tayyorlanadigan eritmada temir (II) ning massasi m(Fe) quyidagicha hisoblanadi:

$$m(Fe) = c(Fe^{2+})\, M(Fe^{2+})\, V = 0,05 \cdot 55,847 \cdot 0,025 = 0,06984 \text{ g}.$$

Namunadagi temirning massa ulushi W (Fe)

$$W(Fe) = m(Fe) \cdot 100 / m = 0,06981 \cdot 100 / m\%.$$

Bundan:

$$m = 6,981 / W(Fe) = 6,981 / 10 = 0,6981 \text{ g}.$$

3. Kaliy permanganatni vodorod peroksid bo'yicha muofiqlik titri $T(KMnO_4^- / H_2O_2)$ = 0,000850 g/sm^3 bo'lgan eritmasidan 100 sm^3 tayyorlash uchun, molar konsentratsiyasi $c(KMnO_4^-)$=0,1 mol/ dm^3 bo'lgan eritma va suv hajmini hisoblang. Tayyorlangan kaliy permanganat eritmasining titrini hisoblang.

Yechilishi. 1) Dastlabki eritma suyultirilganda uning tarkibida erigan kaliy permanganat miqdori o'zgarmaydi. Shuning uchun

$$C_1V_1 = C_2V_2$$

bunda C_1 va C_2–avvalgi va keyingi (suyultirilgan) eritmalarga tegishli ekvivalent molar konsentratsiyalar, V_1 va V_2 – avvalgi va keyingi eritmalarning hajmlari

$$V_1 = C_2V_2 / C_1$$

2) Masalaning shartiga ko'ra V_2 = 100 sm³. Dastlabki eritmaning ekvivalent molar konsentratsiyasini uning molar konsentratsiyasidan hisoblaymiz:

$$c_1 = 5c\ (KMnO_4) = 5 \cdot 0,1 = 0,5\ mol/dm^3$$

Quyidagi yarim reaksiyada

$$MnO_4^- + 5e^- + 8H^+ = Mn^{2+} + 4H_2O$$

permanganat ioni 5 ta elektron qabul qilgani sababli, uning ekvivalent molar konsentratsiyasi molar konsentratsiyasiga nisbatan 5 marta ortiq.

3) $t(KMnO_4/H_2O_2)$ titrimetrik hisoblash omilidan c_2 konsentratsiyasini hisoblaymiz.

Quyidagi yarim reaksiyaga binoan

$$H_2O_2 - 2e = 2H^+ + O_2$$

vodorod peroksid kaliy permanganat bilan reaksiyasida ikkita elektron bermoqda. Shuning uchun vodorod peroksidning ekvivalent omili $f = 1/z = 1/2$. Titrimetrik hisob omili formulasiga binoan

$$t(KMnO_4/ H_2O_2) = c\ (1/5\ KMnO_4)\ M\ (1/2\ H_2O_2) \cdot 10^{-3} = \\ = c_2M(^1/_2H_2O_2) \cdot 10^{-3}$$

Bundan

$$c_2 = t(KMnO_4 / H_2O_2) / M\ (1/2\ H_2O_2) \cdot 10^{-3} = \\ = 0,000850 / 17,0073 \cdot 10^{-3} = 0,0500\ mol/dm^3.$$

4) V_1 hajmni quyidagicha hisoblaymiz:

$$V_1 = c_2V_2 / c_1 = 0,05 \cdot 100 / 0,5 = 10 \text{ sm}^3$$

Binobarin, 0,05 mol/dm^3 ekvivalent molar eritmasidan 100 sm^3 tayyorlash uchun kaliy permanganatning dastlabki 0,5 mol/dm^3 ekvivalent molar eritmasidan 10 sm^3 va 100 - 10 = 90 sm^3 suv kerak.

5) Tayyorlangan eritmaning titrini hisoblaymiz:

$$T(KMnO_4) = c_2M(1/5\ KMnO_4) \cdot 10^{-3} =$$
$$= 0,05 \cdot 31,6068 \cdot 10^{-3} = 0,001580 \text{ g/sm}^3.$$

4. Kaliy dixromat m = 2,4515 g tortimini V = 500 sm^3 suvda eritib tayyorlangan eritmaning molar konsentratsiyasi, ekvivalent molar konsentratsiyasi, titri va kaliy dixromatning temir (II) hamda mishyak (III) bo'yicha titrimetrik hisob omilini toping.

Yechilishi. 1) Eritmaning molar konsentratsiyasini hisoblaymiz:

$$c(K_2Cr_2O_7) = m / M(K_2Cr_2O_7)\ V =$$
$$= 2,4515 / 294,185 \cdot 0,5 = 0,0167 \text{ mol/dm}^3.$$

2) Eritmaning ekvivalent molar konsentratsiyasini hisoblaymiz:

$$c(1/6\ K_2Cr_2O_7) = m / M(1/6\ K_2Cr_2O_7)\ V =$$
$$= 2,4515 / 49,031 \cdot 0,5 = 0,100 \text{ mol/dm}^3.$$

Mazkur misolda quyidagi yarim reaksiyaga muofiq kaliy dixromat 6 ta elektron qabul qilgani uchun

$$Cr_2O_7^{2-} + 6e^- + 14H^+ = 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

uning ekvivalent omili f = 1/6 ga teng.

3) Eritmaning titrini hisoblaymiz:

$$T(K_2Cr_2O_7) = c(K_2Cr_2O_7)\ M(K_2Cr_2O_7) \cdot 10^{-3} =$$
$$= 0,0167 \cdot 294,185 \cdot 10^{-3} = 0,004913 \text{ g/sm}^3.$$

4) Kaliy dixromat eritmasini temir (II) bo'yicha titrimetrik hisob omilini topamiz:

$$t(K_2Cr_2O_7/Fe) = c(1/6\ K_2Cr_2O_7)\ M(Fe) \cdot 10^{-3} = 0{,}1 \cdot 55{,}847 \cdot 10^{-3} = 0{,}005585\ g/sm^3.$$

Kaliy dixromat bilan oksidlanganda temir (II) bitta elektronini yo'qotishi sababli uning ekvivalent omili $f=1$:

$$Fe^{2+} - e = Fe^{3+}$$

5) Kaliy dixromat bilan oksidlanganda mishyak (III) ikkita elektron yo'qotishini hisobga olib $f = 1/2$

$$As\ (III) - 2e^- = As\ (V)$$

Kaliy dixromatning mishyak (III) bo'yicha titrimetrik hisob omilini topamiz:

$$t(K_2Cr_2O_7/As) = c(1/6\ K_2Cr_2O_7)\ M(1/2\ As) \cdot 10^{-3} = 0{,}1 \cdot 37{,}4608 \cdot 10^{-3} = 0{,}003746\ g/sm^3.$$

5. Titrimetrik hisob omili asosida bevosita titrlash natijalarini hisoblash. Preparat tarkibidagi analginni aniqlash uchun $m = 0{,}2015$ g preparatning $V = 25\ sm^3$ hajmli eritmasi tayyorlandi. Shu eritmani titrlash uchun analgin bo'yicha titri $t(J_2 / analgin) = 0{,}01667\ g/sm^3$ bo'lgan yod eritmasidan $V = 12\ sm^3$ sarflandi.

Tortimdagi analginning massasini va massa ulushi W ni hisoblang.

Yechilishi. Tortimdagi analginning massasini

$$m_{(an)} = t(J_2 / analgin)\ V = 0{,}01667 \cdot 12 = 0{,}2000\ g.$$

Analginning massa ulushi (foizi)

$$W, \% = m_{(an)} \cdot 100 / m = 0{,}2000 \cdot 100 / 0{,}2015 = 99{,}26\%.$$

6. Mahsulotni titrlash, (bilvosita) tahlil usuli natijalarini hisoblash. Tahlil etilayotgan vodorod peroksidning V = 50 sm^3 eritmasidan V=10 sm^3 olib, unga suyultirilgan sulfat kislota va reaksiyaning stexiometrik nisbatidan ortiqcha kaliy yodid qo'shildi. Ajralgan yodni titrlash uchun $c(Na_2S_2O_3)$ = 0,05000 mol/dm^3 konsentratsiyali tiosulfat eritmasidan V $(Na_2S_2O_3)$ = 8 sm^3 sarf bo'ldi.

Tahlil etiluvchi eritmadagi vodorod peroksidning konsentratsiyasi, massasi va titrini hisoblang.

Yechilishi. Vodorod peroksidning kislotali eritmasiga kaliy yodid qo'shilsa

$$H_2O_2 + 2J^- + 2H^+ = J_2 + H_2O$$

vodorod peroksid miqdoriga ekvivalent miqdorda molekular yod ajraladi. Ajralgan yod titrant natriy tiosulfat bilan reaksiyaga kirishib, natriy tetrationatni hosil qiladi:

$$J_2 + 2Na_2S_2O_3 = 2NaJ + Na_2S_4O_6$$

Binobarin vodorod peroksid, yod va natriy tiosulfatlarni reaksiyaga kirishgan ekvivalent miqdorlari o'zaro teng:

$$n\,(1/2\ N_2O_2) = n\,(1/2\ J_2) = n\,(Na_2S_2O_3)$$

Mazkur holatda vodorod peroksidning ekvivalent omili 1/2, tiosulfat ioni uchun birga (ikkita tiosulfat ioni ikkita elektron bermoqda, har biri esa bitta elektron chiqarmoqda) teng bo'lgani uchun

$$c\,(1/2\ H_2O_2) \cdot V\,(H_2O_2) = c(Na_2S_2O_3)\ V\,(Na_2S_2O_3)$$

Bundan vodorod peroksidning konsentratsiyasi

$$c(1/2\ H_2O_2) = c(Na_2S_2O_3)\ V(Na_2S_2O_3) / V(H_2O_2) =$$
$$= 0,05 \cdot 8 / 10 = 0,0400\ mol/dm^3.$$

Vodorod peroksidning titri

$$T(H_2O_2) = c(1/2\ H_2O_2)\ M(1/2\ H_2O_2) \cdot 10^{-3} =$$
$$= 0{,}0400 \cdot 17{,}0073 \cdot 10^{-3} = 0{,}006803\ g/sm^3.$$

Vodorod peroksidning tahlil etiluvchi eritma V = 50 sm^3 dagi massasi:

$$m(H_2O_2) = T(H_2O_2) \cdot 50 = 0{,}006803 \cdot 50 = 0{,}34015\ g.$$

7. Temir (II) eritmasini seriy (IV) standart eritmasi bilan redoksimetrik titrlash ferroin (E° = 1,06 V) indikatori ishtirokida bajarildi. Oksidlanish-qaytarilish bo'yicha titrlashning indikator xatoligini hisoblang. Xona haroratida reaksiyada qatnashayotgan redoks-juftlarning standart oksidlanish-qaytarilish potensiallari: mos ravishda Ce (IV) / Ce(III) uchun $E_1° = 1{,}44$ V; Fe(III) / Fe(II) uchun $E_2° = 0{,}771$ V.

Yechilishi. Titrlash reaksiyasi quyidagicha:

$$Fe^{2+} + Ce^{4+} = Fe^{3+} + Ce^{3+}$$

Ekvivalent nuqtada eritmaning potensiali quyidagicha

$$E_{en} = (E_1° + E_2°) / 2 = (1{,}44 + 0{,}771) / 2 = 1{,}11\ V$$

TSN da eritmaning potensiali ferroin indikatorining standart potensiali bilan belgilanadi, ya'ni $E_{TSN} = 1{,}06$ V ga teng.TSN dagi potensial EN potensialidan biroz kichikroq, eritma chala titrlangan, eritmada oz bo'lsada temir (II) titrlanmay qolgan, indikator xatoligi (X) manfiy bo'lib, uning qiymati quyidagicha hisoblanadi:

$$X = -n(Fe^{2+}) \cdot 100 / [n(Fe^{2+}) + n(Fe^{3+})]$$

bunda $n(Fe^{2+})$ va $n(Fe^{3+})$ - TSN da mos ravishda temir (II) va temir (III) miqdorlari.TSN da bir qism temir (II) ga necha qism temir (III) to'g'ri kelishini aniqlaymiz. EN gacha, ayni holda TSN gacha, eritmaning

muvozanat potensiali E_{TSN}, Nernst tenglamasi bilan ifodalanadigan, Fe(III) / Fe (II) redoks-juftning muvozanat potensialiga teng:

$$E_{TSN} = E_1^\circ + 0{,}059 \lg ([Fe^{3+}] / [Fe^{2+}])$$

Bundan

$$\lg ([Fe^{3+}] / [Fe^{2+}]) = (E_{TSN} - E_1^\circ) / 0{,}059 =$$
$$= (1{,}06\text{-}0{,}771) / 0{,}059 = 4{,}8983$$
$$[Fe^{3+}] / [Fe^{2+}] = 79120.$$

Shunday qilib, TSN da har bir temir (II) ioniga 79120 ta temir (III) ionlari to'g'ri kelmoqda

$$X = -1 \cdot 100 / (1 + 79120) \approx -0{,}0013\%.$$

Indikator xatoligi juda kam, atigi 0,0013% temir (II) titrlanmay qolgan.

Redoksimetrik titrlashning indikator xatoligi bevosita (4.5) tenglama bo'yicha hisoblanganda ham shunday natija hosil bo'ladi:

$$X = 100\% / (10^{(1.06\text{-}0{,}77 / 0{,}059)} + 1) = 0{,}0013\%.$$

4.17.2. Masalalar

1. Kaliy permanganatning $KMnO_4$ temir (II) sulfat $FeSO_4$ bilan kislotali sharoitda oksidlanish-qaytarilish reaksiyasidagi ekvivalent molar massasini hisoblang.

Javob: 31,6068 g/sm³.

2. Kislotali sharoitda kaliy permanganat bilan oksidlanayotgan vodorod peroksidning ekvivalent molar massasini hisoblang.

Javob: 17,007 g/mol.

3. Kislotali sharoitda yodid-ionini oksidlayotgan kaliy dixromatning $K_2Cr_2O_7$ ekvivalent molar massasini hisoblang.

Javob: 49,031 g/mol.

4. Molekular yod J_2 bilan reaksiyaga kirishadigan natriy tiosulfatning $Na_2S_2O_3$ ekvivalent molar massasini hisoblang.

Javob: 158,11 g/mol.

5. Yod bilan reaksiyaga kirishadigan arsenit-ionidagi mishyak (III)ning ekvivalent molar massasini hisoblang.

Javob: 24,9739 g/mol.

6. Natriy salitsilat bromometrik titrlanganda uchbromfenol $(HO)C_6H_2Br_3$ hosil bo'lishini bilgan holda, uning ekvivalent molar massasini hisoblang.

Javob: 26,685 g/mol.

7. Ekvivalent molar konsentratsiyasi $c(1/5\ KMnO_4) = 0{,}05$ mol/ dm^3 bo'lgan kaliy permanganat eritmasidan 100 sm^3 tayyorlash uchun uning molar konsentratsiyasi $c(KMnO_4)$ - 0,1 mol/dm^3 bo'lgan eritmasidan qanday hajmda olish kerak?

Javob. 10 sm^3.

8. Kaliy permanganat eritmasini standartlashda ishlatiladigan ekvivalent molar konsentratsiyasi $c(1/2Na_2C_2O_4)$ = 0,05 mol/dm^3 bo'lgan natriy oksalat $Na_2C_2O_4$ eritmasidan 100 sm^3 tayyorlash uchun tuz tortimi massasini hisoblang. Tayyorlangan eritmaning titri va natriy oksalatni kaliy permanganat bo'yicha titrimetrik hisob omilini toping.

Javob. 0,3350 g; 0,003350 g/sm^3; 0,001580 g/sm^3.

9. Kaliy dixromatning ekvivalent molar konsentratsiyasi $c(1/6\ K_2Cr_2O_7)$ = 0,05 mol/dm^3 bo'lgan eritmasidan 250 sm^3 tayyorlash uchun kerakli tortimini hisoblang.

Javob: 0,6129 g.

10. Mishyak (III) bo'yicha titrimetrik hisob omili 0,000375 g/sm^3 bo'lgan kaliy bromat eritmasini tayyorlash uchun, uning 10 sm^3 0,1 mol/dm^3 molar eritmasini necha sm^3 gacha suyultirish kerak?

Javob: 600 sm^3.

11. Mishyak (III) ni dixromatometrik aniqlash uchun, 100 sm^3 suvda 0,0278 g kaliy bromatni eritib tayyorlangan eritmaning molar konsentratsiyasi, ekvivalent molar konsentratsiyasi, titri va mishyak (III) bo'yicha titrimetrik hisob omilini hisoblang.

Javob: 0,0017 mol/dm^3; 0,0100 mol/dm^3; 2,783 · 10^{-4} g/sm^3; 3,75 · 10^{-4} g/sm^3.

12. Natriy oksalatni $c(Na_2C_2O_4) = 0,025$ mol/dm^3 konsentratsiyali eritmasining 20 sm^3 hajmini titrlash uchun 22,5 sm^3 kaliy permanganat eritmasi sarflandi. Kaliy permanganatning molar konsentratsiyasi, ekvivalent molar konsentratsiyasi va titrini hisoblang.

Javob: 0,0089 mol/dm^3; 0,0444 mol/dm^3; 0,001403 g/sm^3.

13. Dori preparatidagi askorbin kislotani yodometrik usulda aniqlash uchun 0,4025 g preparat eritilgan 125 sm^3 eritmani titrlashga yodning askorbin kislotasi bo'yicha titrimetrik hisob omili 0,008806 g/sm^3 bo'lgan eritmasidan 45,4 sm^3 sarflandi. Preparat tarkibidagi askorbin kislotaning massasi va massa ulushini hisoblang.

Javob: 0,3968 g; 98,60%.

14. Magniy peroksidni MgO_2 permanganatometrik aniqlash uchun tarkibida 0,2045 g namuna eritilgan 10 sm^3 eritma tayyorlandi. Tayyorlangan eritmani titrlash uchun kaliy permanganatning magniy peroksid bo'yicha titrimetrik hisob omili 0,002816 g/sm^3 bo'lgan standart eritmasidan 19,75 sm^3 sarflandi. Preparat tarkibidagi magniy peroksidning massasi va massa ulushini hisoblang.

Javob: 0,0556 g; 27,2 %.

15. Mishyak angidridi preparatidagi As_2O_3 ni aniqlash uchun preparatning 0,1014 tortimini suvda eritilab 60 sm^3 eritma tayyorlandi. Mazkur eritmaning 20 sm^3 hajmini titrlash uchun As_2O_3 bo'yicha titrimetrik hisob omili 0,004946 g/sm^3 bo'lgan kaliy bromat eritmasidan 6,80 sm^3 sarflandi. Tortimdagi As_2O_3 massasi va massa ulushini hisoblang.

Javob: 0,1009 g; 99,50%.

16. Novokain preparatining 1,3890 g tortimi suvda eritilib, 100 sm^3 eritma tayyorlandi. Mazkur eritmaning 20 sm^3 hajmini nitritometrik titrlash uchun molar konsentratsiyasi 0,1010 mol/dm^3 bo'lgan natriy nitrit standart eritmasidan 10 sm^3 sarflandi. Tayyorlangan eritmadagi novokainning molar konsentratsiyasini, titri, massasi va preparat tarkibidagi massa ulushini hisoblang. Novokainning molar massasi 272,78 g/mol.

Javob: 0,0505 mol/dm^3; 0,013775 g/sm^3; 1,3775 g; 99,17%.

17. Etazolni $C_{10}H_{12}N_4O_2S_2$ bevosita nitritometrik usulda aniqlash uchun 0,3000 g preparat xlorid kislotada eritildi, kaliy bromid

qo'shildi va etazol bo'yicha titrimetrik hisob omili t ($NaNO_2$ / etazol)= = 0,02844 g/sm^3 bo'lgan natriy nitrit standart eritmasi bilan titrlandi. Titrlash uchun 10,47 sm^3 natriy nitrit eritmasi sarflangan bo'lsa, tahlil etilayotgan namunadagi etazolning massasi va massa ulushini hisoblang.

Javob: 0,2978 g; 99,27%.

18. Mahsulotni titrlash (bilvosita) usulda mis (II) ni aniqlash uchun mis (II) tuzining 100 sm^3 eritmasidan 15 sm^3 alikvota hajm olib, unga suyultirilgan sulfat kislota va reaksiyaning stexiometrik nisbatidan ortiqcha miqdorda kaliy yodid eritmasi qo'shildi. Reaksiyada ajralgan yodni titrlash uchun 0,0500 mol/dm^3 konsentratsiyali natriy tiosulfat eritmasidan 6 sm^3 sarflandi. Tahlil etilgan eritmadagi mis (II) ning konsentratsiyasi, titri va massasini hisoblang.

Javob: 0,0200 mol/dm^3; 0,001271 g/sm^3; 0,1271 g.

19. Vikasol $C_{11}H_9NaO_5S \cdot 3H_2O$ preparati namunasining 0,3005 g tortimi suvda eritilib, kislotali sharoitda rux kukuni ta'sir ettirildi. Vikasolni qaytarilgan mahsuloti bo'lgan eritma ortofenantrolin indikatori ishtirokida 0,1 mol/dm^3 konsentratsiyali seriy (IV) sulfat eritmasi bilan titrlandi. Tahlil etiluvchi eritmani titrlash uchun vikasol bo'yicha titrimetrik hisob omili t (Ce^{4+} / vikasol) = 0,01652 g bo'lgan titrantning 17,65 sm^3 hajmi sarflandi. Tahlil etilgan preparat namunasidagi vikasolning massasi va massa ulushini hisoblang.

Javob: 0,2915 g; 97,0%.

20. Molar massasi 110,11 bo'lgan rezortsinni $C_6H_6O_2$, yodometrik usulda tugallanuvchi, *bromometrik* titrlash usulida aniqlash uchun tahlil etiluvchi preparatning 0,1842 g tortimi 100 sm^3 suvda eritildi. Tayyorlangan eritmadan 20 sm^3 alikvota hajm olib, unga kaliy bromatning ekvivalent molar konsentratsiyasi 0,1 mol/dm^3 bo'lgan standart eritmasidan 40 sm^3, kaliy bromid, sulfat kislota va 15 daqiqa o'tgach, kaliy yodid eritmasidan qo'shildi. 10 daqiqa o'tgach ajralib chiqqan yodni titrlash uchun 0,1 mol/dm^3 konsentratsiyali natriy tiosulfat standart eritmasidan 36,67 sm^3 sarflandi. Preparat tortimidagi rezortsin massasi va massa ulushini hisoblang.

Javob: 0,1833 g; 99,5%.

21. Qalay (II) ni temir (III) sulfatning standart eritmasi bilan indigo-5-sulfokislota indikatori ($E°_{ind} = 0,262$ V) vositasida titrlashdagi indikator xatoligini hisoblang. Fe (III) / Fe (II) va Sn (IV) / Sn (II) redoks-juftlarining standart oksidlanish-qaytarilish potensiallari mos ravishda 0,771 va 0,15 V.

Javob: -0,016 % qalay TSN da titrlanmay qoladi.

22. Molar konsentratsiyasi 0,0250 mol/dm^3 bo'lgan yodning 20,00 sm^3 hajmi 0,0500 mol/dm^3 konsentratsiyali natriy tiosulfat eritmasi bilan titrlandi. Titrlanuvchi eritmaga 19,90; 19,98; 20,00; 20,02 va 20,10 sm^3 titrant qo'shilgan lahzalardagi titrlanayotgan eritmaning muvozanat oksidlanish-qaytarilish potensiallarini hisoblang. J^{3-}/J^- va $S_4O_6^{2-}$ / $S_2O_3^{2-}$ redoks-juftlarning standart oksidlanish-qaytarilish potensiallari mos ravishda 0,535 V va 0,09 V.

Javob: 0,497; 0,476; 0,313; 0,305; 0,264 V.

Ma'naviy ilmlar kabi tabiiy fanlar ham haqiqatga boshlaydi.
Imom G'azzoliy (1058–1111), islom ilmining buyuk olimi

V BOB ‖ KOMPLEKSIMETRIK TITRLASH

5.1. USULNING MOHIYATI

Kompleksimetriya yoki kompleksimetrik titrlash: – (ba'zi manbalarda kompleksometriya yoki kompleksometrik titrlash) – tahlil etiluvchi eritmaning aniqlanuvchi tarkibiy qismini titrant bilan kompleks hosil qilish reaksiyasiga asoslangan. Boshqacha aytganda, kompleksimetriya (kompleksometriya) – titrlanuvchi modda bilan eruvchan ammo deyarli dissotsilanmaydigan (ya'ni barqaror), kompleks hosil qiluvchi modda eritmasi bilan titrlash demakdir.

Mazkur usul kompleks hosil qiluvchi metall ionlarini aniqlashda qo'llaniladi.

Usulning asosi bo'lmish kompleks hosil bo'lish reaksiyasini (reagent zaryadlari ko'rsatilmagan holda) quyidagicha tasvirlash mumkin:

$$M + nL = MLn.$$

Bunda M – eritmadagi aniqlanuvchi (x)-tarkibiy qism aksariyat holda kompleks hosil qiluvchi metall kationi; L – titrant (T) eritmasidagi, ligand: MLn – titrlash reaksiyasining mahsuloti, kompleks birikma. T.S.N. vizual, ya'ni indikator rangining o'zgarishiga qarab yoki potensiometrik usulda aniqlanadi.

Ba'zi misollarni ko'rib chiqamiz:

Eritmadagi sianid CN ionlarini kumush nitrat standart eritmasi bilan titrlab aniqlash. Titrant qo'shila boshlangach EN gacha quyidagi tenglama asosida kumush (1)ning eruvchan, sianidli kompleksi hosil bo'ladi:

$$Ag^+ + 2CN^- = [Ag(CN)_2]^-$$

EN da qo'shilgan ortiqcha titrant kumush sianidi AgCN cho'kmasini hosil qiladi:

$$[Ag(CN)_2]^- + Ag^+ = 2AgCN\downarrow$$

T.S.N si kumush sianidi oq cho'kmasining loyqasi hosil bo'lishiga ko'ra qayd etiladi.

Kalsiy Ca^{2+} kationlarini aniqlash – komplekson-etilendiamintetraatsetatning dinatriylik tuzi (qisqacha EDTA yoki Na_2H_2Y, bunda H_4Y bilan to'rt asosli etilen-diamintetrasirka kislotaning qisqa shartli belgisi)ning standart eritmasi bilan titrlab aniqlanadi:

$$Ca^{2+} + H_2Y^{2-} = CaY^{2-} + 2H^+$$

T.S.N indikator vositasida aniqlanadi.

5.2. KOMPLEKSIMETRIYADA QO'LLANILADIGAN REAKSIYALARGA QO'YILGAN TALABLAR

Kompleksimetriyada qo'llaniladigan reaksiyalar quyidagi talablarga javob bermog'i lozim:

1) Stexiometrik nisbat. Reaksiyada faqat bitta aniq tarkibli modda hosil bo'lishi kerak. Yonaki (qo'shimcha) reaksiyalar bormasligi lozim.

2) Reaksiyani to'liq borishi. Titrlashga asos bo'lgan reaksiya amalda oxirigacha 99,99% bormog'i shart.

Metall *M* va ligand *L* orasida *ML* kompleksi hosil bo'lishi reaksiyasini, zaryadlari ko'rsatilmagan holda ko'rib chiqamiz:

$$M + L = ML$$

ML kompleksining barqarorlik konsentratsion doimiysi β quyidagicha:

$$\beta=[ML]/[M][L]$$

Kompleks hosil bo'lish reaksiyasi oxirigacha borishi uchun (~99,99%) hosil bo'layotgan kompleksning barqarorligi yuqori, $\beta \geq 10^8$ qiymatga ega bo'lishi lozim.

Darhaqiqat, kompleks hosil qiluvchi metall *M* kationining boshlang'ich konsentratsiyasi *c* bo'lsin. EN da kompleks hosil bo'lish reaksiyasi oxirigacha borgan bo'lsa, *M* kationlarining 99,99% kompleksga bog'langan, ya'ni [*ML*] kompleksining muvozanat konsentratsiyasi metall ionining dastlabki konsentratsiyasiga teng. $[ML]=c$ -0,0001$c \approx c$. Kompleksning juda oz qismi (0,01%) quyidagicha dissotsilanadi:

$$ML=M+L.$$

Tabiiyki, metall ionini atigi 0,01% kompleksga bog'lanmagani sababli, bog'lanmagan kompleks hosil qiluvchi metall ioni va ligandning konsentratsiyalari o'zaro teng. Unda:

$$\beta = c/(10^{-4} \cdot 10^{-4}c) \approx 10^8/c.$$

Titrlash, odatda, *c*-konsentratsiyani 1dan 10^{-4} mol/dm^3 oralig'ida olib boriladi, ya'ni β ning qiymati 10^8-10^{12} oralig'ida ($\beta \geq 10^8$) va $\lg\beta \geq 8$.

3) *Kompleks hosil bo'lish reaksiyasi tez borishi,* muvozanat bir zumda qaror topishi kerak.

4) T.S.N sining qayd etishni ishonchli vositasi mavjud bo'lishi shart.

5.3. KOMPLEKSIMETRIYA USULLARINING TASNIFI

Kompleksimetriya usullari qo'llanilgan reagent yoki hosil bo'lgan kompleks tabiatiga ko'ra tasniflangan:

a) *Merkurimetriya yoki merkurimetrik titrlash* – tarkibida Hg^{2+} kationini tutgan eruvchan, ammo barqaror, deyarli dissotsilanmaydigan kompleks birikma hosil bo'lish reaksiyasiga asoslangan.

b) *Sianometriya yoki sianometrik titrlash* – tarkibida ligand sifatida sianoguruh CN^- bo'lgan eruvchan, barqaror, deyarli dissotsilanmaydigan, masalan, kumush, rux, simob, kobalt, nikel kationlarining, sianidli komplekslarini hosil bo'lish reaksiyasiga asoslangan.

d) *Ftorometriya yoki ftorometrik titrlash* – aluminiy, sirkoniy (IV), toriy(IV) kabi metallarning ftoridli komplekslarining hosil bo'lish reaksiyasiga asoslangan.

g) *Kompleksonometriya yoki kompleksonometrik titrlash* – metall kationlarini kompleksonlar bilan kompleksonatlar hosil qilish reaksiyasiga asoslangan.

Ba'zida, titrlash jarayonida eruvchan xelat birikma hosil bo'lgani sababli, kompleksonometriyani xelatometriya (xelatometrik titrlash) deb ataladi. Ammo xelatometriya kompleksonometriyaga nisbatan keng ma'noni anglatadi. Masalan, xelatometriya usulida metall ditizonatlari hosil bo'lish reaksiyasi qo'llanadi, vaholanki, ditizon kompleksonlarga mansub emas. Kompleksimetrik titrlash usullaridan eng ko'p tarqalgani kompleksonometriya bo'lgani sababli bu usulni batafsil bayon etamiz.

5.4. KOMPLEKSONOMETRIYA

Kompleksonometrik titrlash – farmakopeya usulidir.

5.4.1. Kompleksonlar

Kompleksonometrik titrlashda metall kationi va komplekson reaksiyasi natijasida metall kompleksonati hosil bo'ladi.

Kompleksonlar – ko'p asosli aminokarbon kislotalar va ularning tuzlari bo'lib, anionlari ko'p dentatli, xelat birikma hosil qiluvchi, ligand sifatida qator metall kationlari bilan eruvchan, barqaror komplekslar – *kompleksonatlar* hosil qiladi.

Aksariyat hollarda bitta murakkab halqa hosil qiluvchi ligand, bitta

metall kationini biriktirgani sababli, kompleksonat tarkibida metall va ligand 1:1 mol nisbatida ekanligi qayd etilgan.

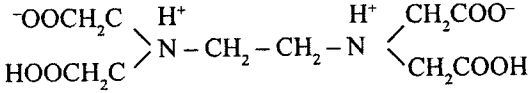
Kompleksonlarni quyida ko'rsatilgan I–IV xillari mavjud.

Komplekson I, yoki nitrilo uch sirka kislota $N(CH_2COOH)_3$

Komplekson II yoki etilendiamintetrasirka kislota (EDTSK)

$$(HOOCCH_2)_2N\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}N(CH_2COOH)_2$$

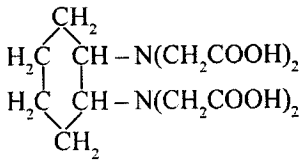
Ikkita protoni ikkita azot atomiga bog'langan to'rtlamchi azotli quyidagicha (betain) tuzilishga ega:



Mazkur to'rt asosli kislota yuqorida ko'rsatilgandek qisqartirilgan H_4Y holda tasvirlanadi.

Komplekson III, $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$ – EDTSK ning ikki natriyli tuzi, ko'p hollarda uni EDTA (etilendiamintetraatsetat), trilon B, xelaton III nomlari bilan, u hosil qilgan kompleksonatlarni esa (boshqa komplekslardan farqlash maqsadida) «edeteatlar» deb ataladi.

Komplekson IV- diaminsiklogeksantetrasirka kislota

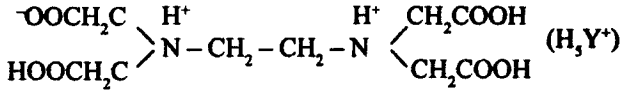


Titrimetrik tahlilda komplekson III eng ko'p qo'llanadi, qolgan kompleksonlar titrimetriyada oz ishlatiladi.

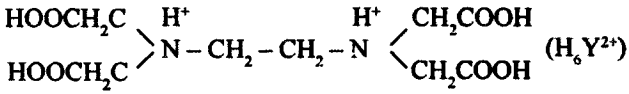
5.4.2. EDTSK ning suvli eritmadagi muvozanati

H_4Y - komplekson to'rt asosli kislota. Kuchli kislotali muhitda pH < 1.6 protonlangan holda bo'ladi, proton EDTSK molekulasiga

birikib quyidagi H_5Y^+ va H_6Y^{2+} protonlashgan shakllar (kationlarni) hosil qiladi:



(H_5Y^+)



(H_6Y^{2+})

Kislotaning dissotsiatsiyasi olti bosqichda boradi:

$H_6Y^{2+} = H^+ + H_5Y^+$, $pk_1=0,9$
$H_5Y^+ = H^+ + H_4Y$, $pk_2=1,6$
$H_4Y = H^+ + H_3Y^-$, $pk_3=2,00$
$H_3Y^- = H^+ + H_2Y^{2-}$, $pk_4=2,67$
$H_2Y^{2-} = H^+ + HY^{3-}$, $pk_5=6,16$
$HY^{3-} = H^+ + Y^{4-}$, $pk_6=10,26$

$K_1 - K_6$ doimiylarining logarifm qiymatlari xona haroratiga tegishlidir.

Adabiyotlarda keltirilgan pK_1-pK_6 qiymatlaridan biroz farqli qiymatlar ham keltirilgan. Suvdagi eritmalarda EDTSKning barcha shakllari muvozanatda mavjud bo'lsa ham, muhitning pH qiymatlari ΔpH oraliqlarida muayyan shakllar boshqalariga nisbatan ko'proq bo'ladi.

Eritmaning ΔpH oralig'i	Mavjud bo'ladigan shakl
< 0,7	H_6Y^{2+}
0,8–1,6	H_5Y^+
~1,6–1,8	H_4Y
~1,9–2,6	H_3Y^-
2,8–6,1	H_2Y^{2-}
6,2–10,2	HY^{3-}
>10,5	Y^{4-}

Har bir shakl mavjudligining maksimal miqdori ΔpH oralig'ining o'rta qiymatiga to'g'ri keladi.

EDTSKning muvozanatdagi komplekslanmagan (metall ioni bilan bog'lanmagan) shakllarini eritmadagi umumiy konsentratsiyasi c_Y quyidagicha:

$$c_Y=[H_6Y^{2+}] + [H_5Y^{+}]+[H_4Y]+[H_3Y^{-}]+ \\ +[H_2Y^{2-}]+ [HY^{3-}]+[Y^{4-}]$$

«Y» – ionlarini molar ulushini quyidagicha ifodalab,

$$\alpha=[Y^{4-}]/c_Y \qquad (5.1)$$

(ba'zan uni «yonaki reaksiyalar koeffitsiyenti» deb ataladi va α_Y yoki d_Y^{4-} kabi belgilashadi

Ko'rinib turibdiki,

$$[Y^{4-}] = \alpha c_Y \qquad (5.2)$$

(5.2) ifodasini (5.3) formulaga qo'ysak

$$\beta=[MY]/[M][Y] \qquad (5.3)$$

Kompleksonat [MY] ning (zaryadlarni ko'rsatmasdan, ya'ni $[Y^{4-}]=[Y]$ belgilasak) barqarorlik konstantasi quyidagi ko'rinishda bo'ladi:

$$\beta=[MY]/[M]\alpha c_Y, \\ \beta'=\alpha\beta =[MY]/[M]c_Y \qquad (5.4)$$

β' - kompleksonat [MY] ning shartli konsentratsion barqarorlik doimiysi. Uning qiymati eritmaning pH qiymatiga bog'liq, chunki kislotali muhit α ga ta'sir qiladi. Eritmaning pH qiymati va H_6Y^{2+} kompleksonning bosqichli dissotsiatsiya doimiylari ma'lum bo'lsa, α ni quyidagi formula orqali hisoblash mumkin:

$$\alpha = \left[Y^{-4}\right] / c_y = K_1K_2...K_6 / \left(\prod_{i=1}^{i=6} K_i + \left[H^+\right]\prod_{i=1}^{i=5} K_i + \left[H^+\right]^2 \prod_{i=1}^{i=4} K_i + ... + \left[H^+\right]^5 K_1 + \left[H^+\right]^6\right).$$

5.1- jadvalda eritmaning turli kislotali muhitida (pH ida) α ning hisoblangan qiymatlari keltirilgan.

5.1- jadval

Y^{4-}- ionlari mol ulushi – α ning suvli eritmaning pH ga bog'liqligi (uy haroratida)

pH	1	2	3	4	5	6	7
α	$2,1 \cdot 10^{-18}$	$3,7 \cdot 10^{-14}$	$2,5 \cdot 10^{-11}$	$3,6 \cdot 10^{-9}$	$3,5 \cdot 10^{-7}$	$2.2 \cdot 10^{-5}$	$4.8 \cdot 10^{-4}$
pH	8	9	10	11	12	13	14
α	0,0054	0,052	0,35	0,85	0,98	1	1

pH ortishi bilan $[Y^{4-}]$ning nisbiy konsentratsiyasi ortib borayapti. pH>13 da esa EDTSK faqat $[Y^{4-}]$ shaklida mavjud.

Kompleksonatning shartli konsentratsion barqarorlik doimiysi $\beta'=\alpha\beta$, metall kationi muvozanat konsentratsiyasini [M] hisoblashda ishlatiladi.

Kuchli ishqoriy eritmalar uchun pH>12 da, α=1 bo'lganda, konsentratsion barqarorlik doimiysi β′ bilan tenglanadi: $\beta'=\alpha\beta=\beta$ (α=1) pH>12 bo'lganda metall kationi muvozanat konsentratsiyasini [M] hisoblashda konsentratsion barqarorlik doimiysi β dan foydalaniladi:

$$\beta=[MY]/[M][Y],$$
$$[M]= [MY]/ \beta [Y].$$

Mustahkam kompleksonatlar uchun kompleksonatning muvozanat konsentratsiyasi

$$[MY]=c(M)-[M]\approx c(M).$$

Bunda c(M)-boshlang'ich eritmadagi metall kationi konsentratsiyasi, chunki $[M]<<c(M)$(kompleksonatda metall kationining juda oz miqdori bog'lanmagan). [Y] ning muvozanat konsentratsiyasi:

$$[Y]=c\ (EDTA)-[MY] = c(EDTA)- c(M). \qquad (5.5)$$

Unda

$$[M]=c(M)/\beta[c(EDTA)-c(M)],$$

bunda c(EDTA) – eritmadagi kompleksonning umumiy konsentratsiyalarining yig'indisi. pH<12 da $\alpha \neq 1$ va $\beta = \alpha\beta \neq \beta$. Bunday hollarda eritmada EDTSK ning turli shakllari muvozanatda mavjud. Metall kationi muvozanat konsentratsiyasini [M] hisoblashda kompleksonatning shartli barqarorlik doimiysi β dan foydalaniladi:

$$\beta' = \alpha\beta = [MY]/[M]c_Y;$$
$$[M] = [MY]/\alpha\beta\, c_Y$$

Barqaror kompleksonatlar uchun yuqorida ko'rsatilganidek,

$$[MY] = c(M);$$
$$c_Y = c(EDTA) - [MY] = c(EDTA) - c(M)$$

Muayyan pH qiymatida α ham ma'lum. Shuning uchun agar boshlang'ich eritmada β, metall kationi umumiy konsentratsiyasi c(M) va eritmadagi c(EDTA)umumiy konsentratsiyasi ma'lum bo'lsa, metall kationi muvozanat konsentratsiyasini [M] hisoblash mumkin:

$$[M] = c(M)/\alpha\beta\, [c(EDTA) - c(M)] \qquad (5.6)$$

Shu kabi hisoblarni, masalan, pH<12 bo'lganda kompleksonometrik titrlash grafigi nuqtalarini aniqlash hamda boshqa ba'zi misollarda qo'llash mumkin. (5.5) va (5.6) larni taqqoslab, ikkala tenglamaning farqini ko'rsa bo'ladi: pH>12 holatda hisoblashlarda β kattaligidan, pH<12 bo'lganda β' shartli barqarorlik doimiysidan foydalaniladi.

5.4.3. Kompleksonatlarning tarkibi va barqarorligi

Y^4-anioni – geksadentat ligand, ya'ni kompleksonatning ichki sferasida oltitagacha koordinatsion joyni egallashi mumkin. Koordinatsion bog'lar ikkita azot atomi va to'rtta deprotonlangan karboksil guruhlarining to'rtta kislorod atomlari hisobiga hosil bo'ladi. Yuqorida aytib o'tilganidek, odatda, metall edeteatlarining tarkibi metall: ligand=1:1 mol nisbatiga teng bo'ladi; kompleksonatlar monomer (istisno juda kam uchraydi). Agar eritmada H_2Y^{2-} shakl ko'p

bo'lsa, kompleks hosil bo'lish reaksiyasi quyidagi sxema bo'yicha boradi:

$$M^{+} + H_2Y^{2-} = MY^{3-} + 2H^{+}$$
$$M^{2+} + H_2Y^{2-} = MY^{2-} + 2H^{+}$$
$$M^{3+} + H_2Y^{2-} = MY^{-} + 2H^{+}$$
$$M^{4+} + H_2Y^{2-} = MY + 2H^{+}$$

Bunda M^{n+} – kompleks hosil qiluvchi metall kationlari. Tarkibida HY^{3-} bo'lgan komplekslar ham hosil bo'lishi mumkin, ammo HY^{3-} bo'lgan metall kompleksonatlari tarkibida Y^{4-} bo'lgan kompleksonatlarga nisbatan ancha beqaror. Metall kompleksonati hosil bo'lganda bir necha holat halqalar hosil bo'ladi, shuning uchun kompleksonatlar juda barqaror birikmalar. Kompleksonatning barqarorlik doimiysining metall kationining tabiatiga, uning zaryadiga, kompleks tarkibiga va haroratga bog'liq. 5.2- va 5.3- jadvallarda metall edeteatlari uchun β barqarorlik doimiylari logarifmlari keltirilgan. Ishqoriy metallar kationlari Y^{4-} va HY^{3-} bilan barqarorligi kichik edeteatlar hosil qiladi. Shuning uchun ishqoriy metallarni kompleksonometrik titrlash usuli bilan aniqlanmaydi.Ikki, uch, to'rt zaryadli metall kationlari ancha barqaror kompleksonatlar hosil qiladi; shuning uchun bunday metall kationlari kompleksonometrik usulda aniqlanadi. Barqarorligi yuqori edeteat hosil qiluvchi metall kationlarini kislotali muhitda titrlash mumkin. Barqarorligi pastroq edeteat ($\lg \beta \approx 9–12$) hosil qiluvchi metall kationlarini kompleksonometrik aniqlash ishqoriy muhitda bajariladi.

5.4.4. Usulning titrantlari

Usulning titrantlari sifatida EDTA ning standart suvli eritmalari – odatda, molar konsentratsiyasi 0,1, 0,05, 0,025, va 0,01 mol/dm^3 hamda magniy yoki rux sulfatning standart eritmalari ishlatiladi.

5.2-jadval

Y^{4-} anioni bilan 1:1 tarkibli edeteat hosil qiluvchi metall edeteatlarini uy haroratida ion kuchi I_c bo'lgan suvli eritmadagi barqarorlik β-doimiylari

Kation	lgβ	I_c	Kation	lgβ	I_c
Li^+	2,85	0,32	Ce^{3+}	16,4	
Na^+	1,79	0,32	Ge^{3+}	15,81	0,01
K^+	0,96	0,32	Sn^{2+}	18,3	1
Rb^+	0,59	0,32	Pb^{2+}	18,04	0,1
Cs^+	0,15	0,32	Zr^{4+}	29,5	0,1
Cu^{2+}	18,80	0,1	Th^{4+}	25,3	0,1
Ag^+	7,31	0,1	Pu^{4+}	26,1	
Be^{2+}	8,4	0,1	Pu^{3+}	25,75	0,1
Mg^{2+}	9,12	0	Bi^{3+}	27,4	0,1
Ca^{2+}	10,59	0,1	V^{3+}	25,9	0,1
Sr^{2+}	8,80	0	Cr^{2+}	23,40	0,1
Ba^{2+}	7,78	0	U^{4+}	25,83	0,1
Zn^{2+}	16,26	0,1	UO_2^{2+}	10,4	0,1
Cd^{2+}	16,46	0,1	Mn^{2+}	14,04	0,1
Hg^{2+}	21,8	0,1	Mn^{3+}	24,9	0,2
Al^{3+}	16,5	0,1	Fe^{2+}	14,20	0,1
Ga^{3+}	20,5	0,1	Fe^{3+}	24,23	0
In^{3+}	25,3	0,1	Co^{2+}	16,31	0,1
Tl^{3+}	37,8	1	Co^{3+}	40,6	0,2
Tl^{3+}	6,53	0,1	Ni^{2+}	18,62	0,1
Se^{3+}	23,0	0,1	Pd^{2+}	18,5	0,2
La^{3+}	15,5	0,1			

Trilon B – titrant eritmasi – $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$ ning aniq tortimidan tayyorlanib magniy sulfat yoki rux sulfat standart eritmasi bilan standartlanadi.

Trilon B – $C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8 \cdot 2H_2O$ (molekular massasi 372, 24) EDTSK dinatriyli tuzining digidrati – oq kristalli kukun: 22°C da suvdagi eruvchanligi 108 g/dm³. Havoda barqaror.

Trilon B – 0,05 mol/dm³ eritmasini tayyorlash uchun 18,8 g tuz 1000 sm³ li o'lchov kolbada eritilib, belgisigacha suv bilan suyultiriladi.

Eritma filtrlanadi va standartlanadi. Rux sulfati bo'yicha standartlashda rux metallining 3,27 g aniq tortimi 1000 sm³ li o'lchov

kolbada, 40 ml suyultirilgan sulfat kislotada eritiladi. Bunda quyidagi reaksiya boradi.

$$Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2\uparrow$$

Rux erib bo'lgach kolbadagi eritma suv bilan kolba belgisigacha suyultiriladi.

5.3-jadval

HY^{3-} anioni bilan 1:1 tarkibli edeteat hosil qiluvchi metall edeteatlarini uy haroratida va ion kuchi I_c bo'lgan suvli eritmadagi barqarorlik β-doimiylari

Kation	lgβ	I_c	Kation	lgβ	I_c
Li^+	0,86	0.32	Cd^{2+}	9,1	0,1
Na^+	0,49	0.32	Hg^{2+}	14,6	0,1
K^+	-0,31	0.32	Al^{3+}	3,4	0,1
Rb^+	-0,57	0.32	In^{3+}	15,0	1
Cu^{2+}	11,54	0.1	Tl^+	2,06	0,1
Ag^+	3,46	0.01	UO_2^{2+}	7,32	0,1
Be^{2+}	2,1	0.1	Mn^{2+}	6,9	0,1
Mg^{2+}	2,28	0.1	Fe^{2+}	6,86	0,1
Ca^{2+}	3,51	0.1	Fe^{3+}	14,59	0,1
Sr^{2+}	2,30	0.1	Co^{2+}	9,15	0,1
Zn^{2+}	9,0	0,1	Ni^{2+}	11,56	0,1

Titrlash kolbasiga tayyorlangan rux sulfat eritmasidan 25 sm^3 (alikvota), 5ml pH = 9,5 – 10,0 ammiakli bufer eritma, ~ 0,1 g eriokxrom qora T indikatori aralashmasi va 70 sm^3 suv solib, aralashtiriladi va (yuqoridagidek tayyorlangan) trilon B eritmasi bilan titrlanadi. Titrlash jarayonida eritmaning rangi binafshadan yorqin ko'k rangga o'tadi. pH = 9,5–10,0 da komplekson HY^{3-} shaklida bo'lgani uchun titrlash jarayonida quyidagi reaksiya boradi:

$$Zn^{+2} + HY^{3-} = ZnY^{-} + H^+$$

pH = 9,5 – 10,0 li ammiakli bufer eritmasini tayyorlash uchun 200 sm^3 suvda 54 g ammoniy xlorid NH_4Cl eritiladi, 25% li ammiak

eritmasidan 350 sm^3 qo'shiladi va eritma hajmini 1000 sm^3 gacha suv bilan suyultiriladi. Oddiy sharoitda bu eritmani saqlash muddati 3 oy.

Magniy sulfat standart eritmasi taqribiy konsentratsiyada, masalan, 0,025 mol/dm^3 tayyorlanadi, keyin erioxrom qora T indikatori hamda ammiakli bufer ishtirokida EDTA standart eritmasi bilan standartlanadi. Eritma rangi qizg'ish – binafshadan ko'k rangga o'tadi. Titrlash jarayonida magniy kompleksonati hosil bo'ladi:

$$Mg^{2+} + HY^{-3} = Mg\ Y^{2-} + H^+$$

5.4.5. Kompleksonometriya indikatorlari

Indikatorlar turlari. Titrlashning so'nggi nuqtasi (TSN) ni vizual aniqlashda ikki xil indikatorlardan foydalaniladi.

Birinchi xiliga – aniqlanayotgan metallar bilan rangli komplekslar hosil qiladigan rangsiz organik moddalar kiradi. Bunday indikatorlarga salitsil, sulfosalitsil kislotalar, tayron, gidroksam kislotalari, tiokarbamid va boshqalar kiradi. Bu xildagi indikatorlar kompleksonometriyada kamdan kam ishlatiladi.

Ko'pincha ishlatiladigan indikatorlarning *ikkinchi xili* metalloxrom indikatorlar (ularni ba'zida metalloindikatorlar deyiladi), organik bo'yoqlar bo'lib, o'z xromofor guruhlariga ega va metall kationlari bilan kompleks hosil qilganda o'z ranglarini (qayta) o'zgartira olish xususiyatiga ega.

Boshqa so'z bilan aytganda, metalloxrom indikatorlar aniqlanuvchi metall kationlari bilan qaytar, yorqin rangli komplekslar hosil qiluvchi kuchsiz protolitlar bo'lib, ular komplekslarining rangi erkin (ya'ni komplekslanmagan) indikator rangidan farq qiladi.

Metalloxrom indikatorning rang o'zgartish mexanizmi quyidagicha: indikator boshlang'ich tahlil etiluvchi eritmaga, titrant qo'shishdan oldin, qo'shilganda aniqlanuvchi metall kationi bilan rangli kompleks hosil qiladi.

Indikator – kuchsiz ikki asosli kislota bo'lsin, uni H_2Ind deb qisqacha belgilaylik. Eritmada bu indikator Ind^{2-} anioni hosil qilib, dissotsilanadi va I rangiga ega bo'ladi:

$$H_2Ind = 2H^+ + Ind^{2-}$$

Titrlanuvchi kation metallning ikki zaryadli kationi M^{2+} bo'lsin. Ind^{2-} anionlari eruvchan II rangiga ega bo'lgan rangli kompleks M Ind hosil qiladi:

$$\underset{\text{I rang}}{M^{2+}} + \underset{\text{II rang}}{Ind^{2-}} = MInd$$

aniqlanuvchi kationlarni o'zida saqlagan boshlang'ich eritma II rangiga kiradi.

Titrlash jarayonida rangsiz eruvchan MY^{2-} kompleksonatlari hosil bo'ladi:

$$M^{2+} + H_2Y^{2-} = MY^{2-} + 2H^+$$

Metalloxrom indikatordan foydalanishning asosiy sharti MInd kompleksi MY^{2-} kompleksga ko'ra qarorsizroq bo'lishi kerak. Shuning uchun EN yaqinida, M^+ kationlarining hammasi titrlanib bo'lganda, qo'shilayotgan titrant M Ind kompleks bilan reaksiyaga kirishib, uni parchalaydi:

$$\underset{\text{II rang}}{MInd} + H_2Y^{2-} = \underset{\text{I rang}}{MY^{2-}} + Ind^{2-} + 2H^+$$

ajralib chiqayotgan Ind^{2-} anionlari titrlanuvchi eritma rangini I rangga o'zgartirganda titrlash tugatiladi. Shunday qilib, EN da eritmaning rangi o'zgaradi:

$$\text{II rang} \rightarrow \text{I rang}$$

Mazkur rang o'zgarishi sodir bo'lishi uchun (5.7) shart bajarilishi kerak:

$$\beta_{MY} > \beta_{M\,Ind}$$

bunda,

$$\beta_{MY} = [MY^{2-}] / [M^{2+}][Y^{4-}] \text{ va } \beta_{M\,Ind} = [M\,Ind] / [M^{2+}][Ind^{2-}] \quad (5.7)$$

M^{2+} kationining komplekson va indikator anionlari bilan tegishli konsentratsion barqarorlik doimiylari. 5.4- jadvalda metall kationlarining ba'zi indikatorlar bilan komplekslarining konsentratsion barqarorlik doimiylari logarifmlarining lgβ qiymatlari keltirilgan.

5.4- jadval

Metall kationlarining ba'zi indikatorlar bilan 1:1 tarkibli komplekslarining barqarorlik doimiylarining logarifm lgβ qiymatlari (suvli eritmada, uy haroratida)

Kation	Xrom to'q ko'ki	Erioxrom qora T	Ksilenol zarg'aldog'i	Mureksid	Kalkonkarbon kislotasi (kaltses)
Mg^{2+}	8,5	7,0			
Ca^{2+}	9,28	5,4		5,0	– 5,85
Sr^{2+}	7,11				
Ba^{2+}	6,2	3,0			
Cu^{2+}				17,9	
Zn^{2+}	10,5	12,9	6,1	3,1	
Cd^{2+}				3,2	
Bi^{2+}			5,5		
Mn^{2+}		9,6			
Fe^{2+}			5,7		
Ni^{2+}			4,8	11,3	

Metalloxrom indikatorlarga qo'yiladigan talablar

1. Metalloxrom indikator aniqlanuvchi metall kationlari bilan turg'un, rangli, eruvchan kompleks hosil qilishi kerak.

2. Aniqlanuvchi kationning indikator bilan hosil qilgan kompleksi o'sha kationning kompleksonatidan qarorsizroq bo'lishi, ya'ni (5.7) sharti bajarilishi kerak. Edeteatlar uchun komplekslar barqarorlik doimiylarining nisbati quyidagicha bo'lishi kerak:

$$\beta_{MY} / \beta_{M\,Ind} \approx 10 \div 100 \quad (5.8)$$

Agar indikator aniqlanuvchi kation bilan (5.8) nisbatga ko'ra turg'unligi kamroq bo'lgan kompleks hosil qilsa, MInd kompleksi avvalroq parchalanib, eritma rangi EN dan oldinroq o'zgaradi; eritma oxirgacha titrlanmay qoladi. Agar indikator kompleksining turg'unligi (5.8) nisbatdagidan kattaroq bo'lsa, EN yaqinida MInd ning ozroq miqdori saqlanib qoladi. Eritma rangi kechikib o'zgaradi – titrantning stexiometrik miqdoriga nisbatan ortiqcha qo'shilganida rang o'zgaradi va eritma o'ta titrlangan bo'ladi.

3. EN da eritma rangi o'zgarishi yaqqol ko'rinishi kerak. Ko'pincha MInd komplekslari intensiv rangga ega bo'ladi va bu rang kompleksning konsentratsiyasi c(Ind) $\approx 10^{-6} - 10^{-7}$ mol/dm^3 ga teng bo'lishidayoq yaqqol ko'rinadi.

4. Aniqlanuvchi kationlarning indikatorlar bilan komplekslari kinetik qarorsiz, ya'ni qo'shiladigan titrant ta'sirida tez parchalanishi kerak.

Indikator rangini o'zgarish ΔpM oralig'i

Aniqlanuvchi M kationlarning indikatorlar bilan kompleks hosil qilish reaksiyasi sxemasini yozib chiqamiz (soddalashtirish maqsadida zaryadlari qo'yilmadi):

$$M + Ind = MInd$$

Kompleksning konsentratsion barqarorlik doimiysi

$$\beta_{M\,Ind} = [MInd] / [M][\,Ind\,] \text{ ga teng.}$$

Bundan aniqlanuvchi metall kationi muvozanat konsentratsiyasi

$$[M] = [MInd] / \beta_{M\,Ind}[\,Ind\,] \text{ ga teng.}$$

Tenglikni logarifmlab:

$$\lg [M] = -\lg\beta_{M\,Ind} + \lg ([MInd] / [\,Ind\,])$$

$-\lg [M] = pM$ va pM – M kationlari konsentratsiyasining ko'rsatkichi bo'lgani sababli:

$$pM = lg\beta_{M\,Ind} + lg\,([Ind]\,/\,[MInd])$$

Odatda, [Ind] / [MInd] ≥ 10 bo'lganda eritma bog'lanmagan (erkin) indikatorning rangida va [Ind] / [MInd] ≤ 0,1 da esa MInd kompleksi rangida bo'ladi deb hisoblanadi. Bu holatda erkin indikator rangi va uning kation bilan kompleksi rang yorqinliklari o'zaro teng deb qaralsa, indikator rangini o'zgarish ΔpM oralig'i

$$\Delta pM = lg\,\beta_{M\,Ind} \pm 1 \text{ ga teng.} \qquad (5.9)$$

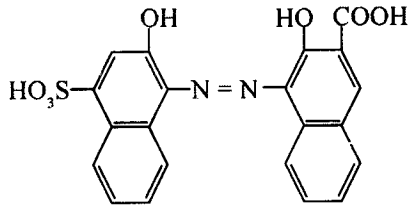
$pM = lg\,\beta_{M\,Ind}$ da indikator rangining keskin o'zgarishi kuzatiladi.

Xuddi shunday misolni β barqarorlik doimiysi o'rniga β' shartli barqarorlik doimiysi bilan ham keltirish mumkin.

Titrlashni boshqa usullaridagi kabi kompleksimetriyada ham metalloxrom indikatorni 5.9 tenglik asosida hisoblangan ΔpM_{Ind} qiymati EN da pM qiymatlarini keskin o'zgarishi ΔpM oralig'iga mos kelgandagina qo'llanishi mumkin.

Metalloxrom indikatorlarga misollar. Metalloxrom indikatorlarning ko'plab nomlari ma'lum. Ulardan, farmatsevtik preparatlarni tahlilida ko'pincha quyidagilari ishlatiladi: kalkonkarbon kislota (kaltses), xrom ko'ki (kislotali xrom ko'ki), erioxrom qora T, ksilenol zarg'aldog'i, mureksid, pirokatexin binafshasi va boshqalar.

Kalkonkarbon kislota (kaltses) 1-(2-oksi-4-sulfo-1-naftitalazo)-2-oksi-3-naftoy kislota, kalsiyni aniqlashda ishlatiladi, azobo'yoqlar guruhiga kiradi:



Bu indikator – kuchsiz to'rt asosli kislota: pK_1=1–2; pK_2=3.8; pK_3=8,8–9,4; pK_4=13–14. Ishqoriy sharoitda (pH>12) indikator anioni havorang. indikatorning kalsiy kationi bilan kompleksi qizg'ish-

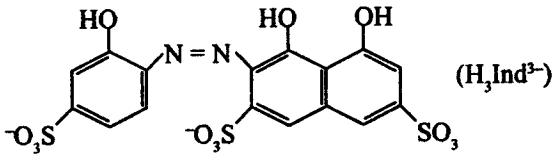
binafsha rangda. Bevosita titrlash usulining ENsida eritma rangi qizg'ish-binafshadan havorangga o'tadi. Asosan kalsiyni aniqlash uchun ishlatiladi. Indikator-to'q jigarrang-binafsha tusli kukun, suvda kam eriydi, etanol, atseton va ishqorlar eritmasida eriydi.

Amaliyotda indikator aralashmasi yoki indikator eritmasidan foydalaniladi.

Indikator aralashmasi 0,1 g indikator va 10 g suvsiz natriy sulfatni hovonchada maydalab tayyorlanadi.

Indikator eritmasi 0,025 g indikatorni 50% li etanol yoki atsetonda eritib tayyorlanadi. Eritmani saqlash muddati – 2 oy.

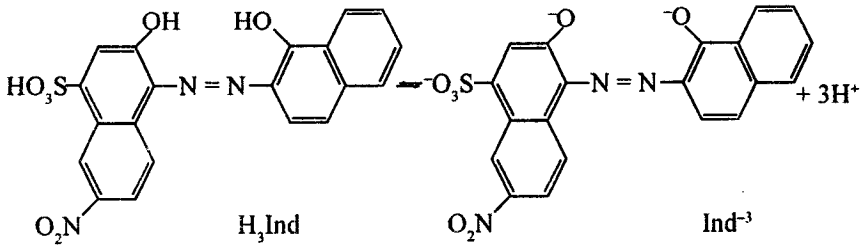
Kislotali xrom ko'ki – 2-(2-oksifenilazo)-1,8-dioksinaftalin-3,6-disulfokislota, suvli eritmada indikator anioni mavjud:



Azobo'yoqlar sinfiga mansub. Indikator anioni kuchsiz uch asosli kislota: pK_1=7,56; pK_2=9,30; pK_3=12,4. Anion suvli eritmada ko'k rangda (pH>9,3). Magniy, kalsiy, stronsiy, bariy, rux komplekslari qizil yoki qizg'ish-binafsha rangda bo'ladi. EN da bevosita titrlash usulida eritma rangi olcharang-qizildan ko'k-binafsha rangga o'tadi. Magniy, kalsiy, bariy, rux, qo'rg'oshinni aniqlashda ishlatiladi. Toza indikator to'q jigarrangli kukun holida bo'ladi.

Titrlashda indikator aralashmasi yoki eritmasidan foydalaniladi. Indikator aralashmasini 0,25 g indikator va 25 g natriy xloridni hovonchada maydalab tayyorlanadi. Indikator eritmasini tayyorlash uchun 0,5 g indikator 10 sm^3 ammiakli buferda eritilib (pH=9,5–10,0), 95%li etanol bilan 100 sm^3 gacha suyultiriladi. Eritmani saqlash muddati – 10 oy.

Erioxrom qora (maxsus kislotali xrom qora)-1-(1-oksi-2-naftilazo)-6-nitro-2-naftol-4-sulfokislota. Suvli eritmada quyidagicha dissotsilanadi:



Azobo'yoqlar guruhiga kiradi. Kuchsiz uch asosli kislota: $pK_1=4$; $pK_2=6,4$; $pK_3=11,5$. Suvli eritmada, pH ga qarab, har xil shakllari mavjud bo'ladi.

pH	Indikator shakli
< 6,3	H_2Ind^{2-} (qizil)
6,3 – 11,6	$HInd^{2-}$ (ko'k)
> 11,6	Ind^{3-} (sariq)

TSN ni aniqlashda eng qulay va keskin rang o'zgarishi ko'kdan sariq rangga o'tish hisoblanadi, shuning uchun titrlash ammiakli buferda (pH≈9,5–10,0) olib boriladi. Bunday sharoitda indikator metall kationi M^{+2} bilan MInd – qizil rangli kompleks hosil qiladi:

$$HInd^{2-}+M^{2+}=MInd^{-}+H^{+}$$
ko'k qizil

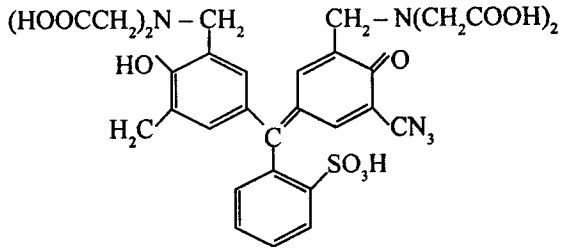
EN yaqinida, HY^{3-} titrantning ortiqcha tomchisi qo'shilganda bu kompleks parchalanadi:

$$MInd^{-}+HY^{3-}=HInd^{2-}+MY^{2-}$$
qizil ko'k

Bevosita titrlashda eritma rangi qizil (qizg'ish-binafsha)dan ko'k rangga o'tishi kuzatiladi. Indikator ammiakli bufer ishtirokida Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+}, Mn^{2+} larni aniqlashda ishlatiladi. Toza indikator – to'q jigarrang, suvda kam eruvchan kukun.

Titrlashda indikator aralashmasi yoki eritmasidan foydalaniladi. Indikator aralashmasi 0,25 g indikator va 25 g natriy xloridni birgalikda hovonchada aralashtirib tayyorlanadi. Indikator eritmasini tayyorlash uchun 50 ml metanolda 0,25 g indikator va 2,25 g gidroksilamin xlorid eritiladi. Eritmaning yaroqlilik muddati – 15 kun.

Ksilenol zarg'aldog'i – 3.3-bis-{N,N-di(karboksimetil)-aminometil}-0-krezolsulfoftalein. Trifenilmetan bo'yoqlari guruhiga kiradi:



(H_6Ind)

Olti asosli kislota bo'lib, kislotali dissotsiatsiya doimiylarining ko'rsatkichlari:

$$pk_1 = -1{,}2;\ pk_2 = 2{,}6;\ pk_3 = 3{,}2;\ pk_4 = 6{,}4;\ pk_5 = 10{,}5;\ pk_6 = 12{,}3$$

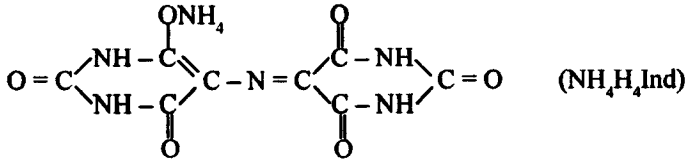
larga teng.

Indikator rangi: 2,0<pH<6,4 da–sariq, pH>6,4da–qizg'ish binafsha. Metall kationlari bilan qizil rangli komleks hosil qiladi. Bevosita titrlash EN tasida eritmaning rangi qizildan sariqqa o'zgaradi. Indikator Cu^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, Pb^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{3+}, Bi^{3+} va boshqa metall kationlarini aniqlashda ishlatiladi.

Toza indikator-yaltiroq qizg'ish-jigarrang kristall kukun. Suv va kislota eritmalarida yaxshi eriydi; efir va spirtda erimaydi.

Titrlashda indikator aralashmasi yoki eritmasi ishlatiladi. Indikator aralashmasi 0,1 g indikator va 10 g kaliy nitratni hovonchada aralashtirib tayyorlanadi. Indikator eritmasini tayyorlash uchun 0,25 g indikator 100 sm^3 suvda eritiladi. Eritma yaroqlilik muddati – 1oy.

Mureksid-purpur (5,5'-nitrilodibarbitur) kislotaning ammoniyli tuzi:



(NH_4H_4Ind)

Purpur kislotasi – besh asosli kislota. Kislotaning bosqichli dissotsiatsiya doimiylari ko'rsatkichlari:

$pk_1 \approx -1{,}6$; $pk_2 \approx 8{,}7–9{,}2$; $pk_3 \approx 10{,}3–10{,}9$; $pk_4 \approx 13{,}5$; $pk_5 \approx 14–14{,}5$

ga teng.

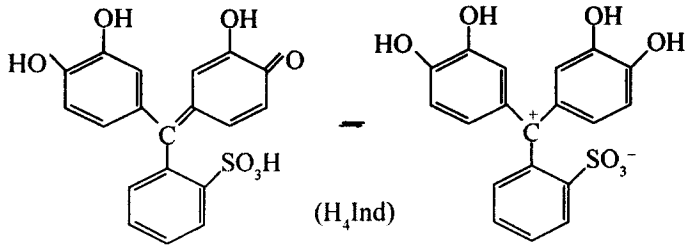
Indikator eritmasining rangi muhitga bog'liq: pH<9 da–qizg'ish-binafsha; pH=9,2-10,3 da-binafsha; pH>10,3 da–ko'k–binafsha. Metall Ni^{2+} kationlarining mureksid bilan komplekslari turli ranglarda bo'ldi. Masalan, komplekslari – sariq, Cu^{2+} – sarg'ish-zarg'aldoq, – Ca^{2+} qizil, Mn^{2+} – zarg'aldoq ranglarda. Mureksid Ag^{+}, Cu^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Zn^{2+}, Sc^{3+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+} va boshqa metall kationlarini kompleksonometrik aniqlashda ishlatiladi.

Sof indikator – $C_8H_8N_6O_6 \cdot H_2O$ monogidrati lolarang-qizil yoki qizg'ish-jigarrang yashilroq, metalli yaltirog'i bo'lgan, suvda kam eruvchan kukun.

Indikator quruq aralashma yoki eritma holida ishlatiladi.

Indikator aralashmasi 0,25 g indikator va 25 g natriy-xloridni hovonchada maydalab aralashtirib tayyorlanadi. Ishchi eritma sifatida indikatorning 1% li suvli eritmasi yoki 1:500 nisbatida mureksid va saxarozadan tayyorlangan suvli eritma ishlatiladi.

Pirokatexin binafshasi (katexin binafshasi, pirokatexin-sulfoftalein)-3,3', 4'- trioksifukson-2^2- sulfokislota:



(H_4Ind)

Trifenilmetan bo'yoqlar guruhiga kiradi. To'rt asosli kislota, ikkinchi-to'rtinchi bosqich kislotali dissotsiatsiya doimiylarining ko'rsatkichlari: pK_2=7,8, pk_3=9,8, pK_4=11,7–12,5 ga teng. Indikatorning eritmadagi rangi pHga bog'liq:

pH	
< 2	H_4Ind (qizil)
2–6	H_3Ind^- (sariq)
6–9	H_2Ind^{2-} (binafsha)
9–11	$HInd^{3-}$ (qizgish-binafsha)
>11	Ind^{4-} (ko'k)

Metall kationlarining indikator anionlari bilan komplekslari ko'k rangda bo'ladi. Indikator Cu^{2+}, Mg^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Al^{3+}, Ga^{3+}, In^{3+}, Tl^{3+}, Sn^{2+}, Pb^{2+}, Zr^{4+}, Th^{4+}, Bi^{3+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+} kationlarini aniqlashda ishlatiladi.

Toza indikator – qizg'ish-jigarrang yoki yashil-jigarrang kukun. Suvda va 95% li etanolda eriydi.

Amaliyotda indikator aralashmasi yoki 0,1% suvli eritmasi ishlatiladi, eritmaning yaroqlilik muddati 1 oy.

Indikator aralashmasini 0,25 g indikator va 25 g natriy xloridni hovonchada maydalab aralashtirib tayyorlanadi.

5.5-jadvalda tarkibida muayyan kation bo'lgan aniqlanuvchi eritmani EDTA eritmasi bilan bevosita titrlash ENsida ba'zi indikatorlarni rang o'zgarishi tavsiflangan.

5.5-jadval

Metall kationini EDTA eritmasi bilan vositasiz titrlash EN nuqtasida ba'zi metalloxrom indikatorlarni rang o'zgarishi

Indikator	Aniqlanuvchi kation	pH	EN da indikator rangining o'zgarishi
Kalkonkarbon kislotasi (kaltses)	Ca^{2+}	12–12,5	Qizg'ish-binafsha → havorang
Xrom to'q ko'ki	Mg^{2+}	9,5–10,0	Qizil → ko'k
	Ca^{2+}	12	Qizil → ko'k binafsha
	Zn^{2+}	9,5–10	Qizil → ko'k
	Pb^{2+}	9,5–10	Qizil-binafsha → ko'k

5.5- jadvalning davomi

Erioxrom qora T	Mg^{2+}	9,5–10	Qizil-binafsha → ko'k
	Ca^{2+}	9,5–10	Qizil-binafsha → ko'k
	Zn^{2+}	6,8–10	Qizil-binafsha → ko'k
	Cd^{2+}	6,8–11,5	Qizil → ko'k
	Pb^{2+}	10	Qizil → ko'k
	НМЭ*	8–9	Qizil → ko'k
	Mn^{2+}	8–10	Qizil → ko'k
Ksilenol zarg'aldog'i	Mg^{2+}	9,8–11,2	Qizil → ko'k rang
	Ca^{2+}	10,5	Ko'k-binafsha → ko'k rang
	Zn^{2+}	5–6	Pushti → sariq
	Cd^{2+}	5–6	Pushti → sariq
	NYE*	4,5–6	Qizil → sariq
	Pb^{2+}	5–6	Qizil-binafsha → sariq
	Bi^{3+}	1,0–3,0	Pushti → sariq
	Fe^{3+}	1–2	Ko'k-binafsha → sariq
Mureksid	Cu^{2+}	4	Zarg'aldoq → qizil
	Ca^{2+}	12–13	Qizil → ko'k-binafsha
	Zn^{2+}	6–6,3	Sariq → to'q-qizil
	Pb^{2+}	6–6,5	Sariq → to'q-qizil
	Mn^{2+}	10	Zarg'aldoq → qizil
	Ni^{2+}	8,5–11,5	Sariq → to'q-qizil
Pirokatexin binafshasi	Cu^{2+}	5–6.3	Ko'k → sariq
		6–7	Ko'k → sarg'ish-yashil
		9,3	Ko'k → to'q-qizil
	Mg^{2+}	9,3–10	Ko'k → to'q-qizil
	Zn^{2+}	10	Ko'k → qizg'ish-binafsha
	Cd^{2+}	10	Ko'k → qizg'ish-to'q-qizil
	Pb^{2+}	5,5	Ko'k → sariq
	Bi^{3+}	2–3	Ko'k → sariq
	Mn^{2+}	9,3	Ko'k → qizg'ish-to'q-qizil
	Fe^{2+}	3–6	Ko'k → sariq
	Fe^{3+}	2–3	Ko'k → sariq
	Co^{2+}	9,3	Ko'k → qizg'ish-to'q-qizil
	Ni^{2+}	8–9,3	Ko'k → qizg'ish-binafsha

* – NYE nodir yer elementlarining kationlari.

5.4.6. Kompleksonometrik titrlash turlari

Boshqa titrimetrik usullardagi kabi kompleksonometriyada ham bevosita va bilvosita titrlash qo'llanadi. Bevosita titrlashda aniqroq natija olinadi.

Bevosita titrlash. Bevosita titrlash usulida tarkibida aniqlanuvchi metall kationi bo'lgan, tahlil etiluvchi eritmaning aniq qismiga, kerakli pH hosil qilish uchun bufer aralashma (ko'pincha ammiakli bufer) va indikator qo'shiladi. Eritmaning rangi o'zgarguncha komplekson standart eritmasi bilan titrlanadi.

Yuqoridagilarni misollar bilan ko'rsatamiz.

1). *Magniy sulfat $MgSO_4$ eritmasini EDTA eritmasi bilan standartlash.* Titrlash ishqoriy (ammiakli bufer ishtirokida) muhitda pH=9,5–10 o'tkaziladi.

Magniy sulfat eritmasiga pH=9,5-10 bo'lishi uchun ammiakli bufer, erioxrom qora T indikatori qo'shiladi va titrlanayotgan eritmaning rangi qizil-binafsha rangdan ko'k ranggacha o'zgarguncha EDTA standart eritmasi bilan sekin titrlanadi. Bunday tizimda quyidagi jarayon sodir bo'ladi. Boshlang'ich tahlil eritmasiga H_3Jnd indikatori qo'shilganda magniyning eruvchan qizil-binafsha kompleksi $MgJnd^-$ hosil bo'ladi:

$$H_3Jnd = H\ Jnd^{2-} + 2H^+$$
$$Mg^{2+} + H\ Jnd^{2-} = MgJnd^- + H^+$$

Tahlil etiluvchi boshlang'ich eritma qizil-binafsha rangga kiradi.

Titrant qo'shilganda esa eruvchan, barqaror, rangsiz magniy kompleksonat MgY^{2-} hosil bo'ladi.

EN yaqinida qarorsiz $MgJnd^-$ kompleksi parchalanib barqarorroq MgY^2 kompleksonati hosil bo'ladi.

EN da eritmaning qizil-binafsha rangi ko'k rangga o'tadi.

Boshlang'ich magniy sulfat eritmasining konsentratsiyasi va titri odatdagi usulda ekvivalentlar qonuni asosida hisoblanadi, bunda 1:1 tarkibli magniy kompleksonati hosil bo'lgani sababli magniy kationi va EDTA ekvivalent omili birga teng:

$$n(MgSO_4)=n(EDTA),$$
$$c(MgSO_4)V(MgSO_4) =c(EDTA)V(EDTA),$$
$$c(MgSO_4)=c(EDTA)V(EDTA)/V(MgSO_4),$$
$$T(MgSO_4)= c(MgSO_4)M(MgSO_4)/1000,$$

2) *Qo'rg'oshin Pb^{2+} kationlarini aniqlash.*

Titrlash kuchsiz kislotali pH=5 sharoitda o'tkaziladi.

Tarkibida Pb (II) bo'lgan tahlil etiluvchi eritmaning aniq qismiga, pH=5 (universal indikator qog'oz bilan o'lchanadi) bo'lguncha oz miqdorda urotropin qo'shiladi va yorqin qizil-binafsha eritma hosil bo'lguncha bir necha tomchi ksilenol zarg'aldog'i indikatori tomiziladi. So'ng eritmaning qizil-binafsha rangi sariq rangga o'tguncha EDTA standart eritmasi bilan titrlanadi.

Tizimda quyidagi o'zgarishlar sodir bo'ladi. Tahlil etiluvchi boshlang'ich eritmaga (pH=5) indikator qo'shilganda qo'rg'oshin (II) bilan PbH_4Jnd tarkibli qizil-binafsha kompleks hosil bo'ladi:

$$Pb^{2+} + H_6Jnd = PbH_4Jnd + 2H^+$$

Tahlil etiluvchi boshlang'ich eritma qizil-binafsha rangga kiradi.

Titrlash jarayonida barqaror, eruvchan, rangsiz qo'rg'oshinning EDTA bilan PbY^{2-} tarkibli kompleksi hosil bo'ladi (pH=5 da EDTA H_2Y^{2-}-shaklida mavjud bo'ladi):

$$Pb^{2+} + H_2Y^{2-} = PbY^{2-} + 2H^+$$

EN yaqinida qo'rg'oshinning indikatorli kompleksi parchalanib barqarorroq qo'rg'oshin kompleksonati hosil bo'ladi:

$$\underset{\text{qizil-binafsha}}{PbH_4Jnd} + H_2Y^{2-} = PbY^{2-} + \underset{\text{sariq}}{H_6Jnd}$$

Titrlanayotgan eritma rangi qizil-binafshadan sariq rangga o'zgaradi.

Eritmadagi qo'rg'oshin (II) ning konsentratsiyasi va titrini yuqoridagi misolga o'xshab hisoblanadi:

$$n(Pb^{2+})=n(EDTA),$$
$$c(Pb^{2+})V(Pb^{2+}) =c(EDTA)V(EDTA),$$
$$c(Pb^{2+})=c(EDTA)V(EDTA)/V(Pb^{2+}),$$
$$T(Pb^{2+})= c(Pb^{2+})M(Pb^{2+})/1000$$

3) *Kalsiy Ca^{2+} kationlarini aniqlash.* Kalsiy kationlari EDTA standart eritmasi bilan kompleksonometrik titrlash usulida aniqlanadi. Tarkibida Ca^{2+} kationlari bo'lgan eritmani titrlashda turli indikatorlar qo'llanadi: ishqoriy muhitda NaOH kalkonkarbon kislota – qo'llansa EN da eritmaning pushti rangi ko'k rangga o'tadi, xrom to'q ko'ki (ammiakli buferda) – EN da eritmaning rangi olcha-rang qizildan ko'k-binafshaga o'tadi, mureksid (pH>12 ishqoriy muhitda)-EN da eritmaning qizil rangi binafsha rangga o'tadi.

Mureksid ishtirokida titrlash quyidagicha o'tkaziladi.Ca^{2+} kationlari bo'lgan tahlil eritmasiga pH>12 bo'lguncha 10% NaOH eritmasidan qo'shiladi, eritma pushti rangga kirguncha oz miqdorda mureksid aralashmasidan solinadi va EDTA standart eritmasi bilan eritmaning rangi pushtidan ko'k-binafsha rangga o'tguncha titrlanadi.

Tizimda quyidagi jarayonlar bo'lib o'tadi. Mureksid NH_4H_4Jnd ishqorli eritmada qisman

$$H_4Jnd^- + 2OH^- \rightarrow H_2Jnd^{3-} + 2H_2O$$

neytrallanadi va Ca^{2+} kationlari bilan indikator pushti-qizil kompleks hosil qiladi:

$$Ca^{2+} + H_2Jnd^{3-} = CaH_2Jnd^-$$
qizil

Titrlash jarayonida rangsiz eruvchan kalsiy edeteat CaY^{2-} hosil bo'ladi (EDTA eritmada mazkur sharoitda Y^{4-} shaklida mavjud bo'ladi):

$$Ca^{2+} + Y^{4-} = CaY^{2-}$$

EN yaqinida qizil rangli CaH_2Jnd^- kompleksi parchalanib, ko'k-binafsha rangli H_2Jnd^{3-} anionlari hosil bo'ladi:

$$CaH_2Jnd^- + Y^{4-} = CaY^{2-} + H_2Jnd^{3-}$$
qizil ko'k-binafsha

Eritma rangi qizildan ko'k-binafsha rangga o'tadi. Ca^{2+} konsentratsiyasi va titri yuqoridagi kabi hisoblanadi.

4) *Magniy va kalsiy kationlarini eritmada birgalikda bo'lgan hollarda aniqlash.*

Avval tahlil etiluvchi eritmaning alohida namunasida Mg^{2+} va Ca^{2+} kationlarining yig'indisi aniqlanadi. Buning uchun eritmaga ammiakli bufer (pH=10) qo'shib, erioxrom qora T ishtirokida EDTA standart eritmasi bilan eritmaning qizil rangi ko'k-binafsha rangga o'tguncha titrlanadi. Metallning indikator bilan kompleksi parchalanadi:

$$MgJnd^- + HY^{3-} = MgY^{2-} + HJnd^{2-}$$
qizil ko'k-binafsha

So'ngra tahlil etiluvchi eritmaning 2-namunasida kalsiy aniqlanadi. Magniyni gidrosid holda cho'ktirish maqsadida eritmaga ishqor qo'shiladi. Kalsiy kationlari eritmada qoladi va mureksid indikatori ishtirokida eritmaning qizil rangi ko'k-binafsha rangga o'tguncha EDTA standart eritmasi bilan titrlanadi. Bu jarayonda kalsiyning indikatorli kompleksi parchalanadi:

$$CaH_2Jnd^- + HY^{3-} + OH^- = CaY^{2-} + H_2Jnd^{3-} + H_2O$$
qizil ko'k-binafsha

Qoldiqni titrlash. Bu usul kompleksonat hosil bo'lish reaksiyasi juda sekin borib, bevosita titrlash qiyinlashganda, yoki indikator tanlash imkoniyati bo'lmaganda qo'llaniladi. Odatda, qoldiqni titrlash uchun tarkibida aniqlanuvchi kation bo'lgan eritmaga mo'l miqdorda EDTA standart eritmasi qo'shiladi. Aniqlanuvchi kationning barchasi kompleksonatga bog'langach, EDTA ning ortiqcha miqdori magniy,

rux, qo'rg'oshin yoki boshqa kation tuzlarining standart eritmasi bilan indikator ishtirokida titrlanadi.

Masalan, qo'rg'oshinni qoldiqni kompleksonometrik titrlash usuli bilan aniqlashda tahlil etiluvchi eritmaga EDTA standart eritmasining mo'l miqdori, ammiakli bufer va eritma aniq ko'k rangga kirguncha erioxrom qora T indikator aralashmasidan oz miqdori qo'shiladi. So'ngra titrlanayotgan eritmaning rangi ko'kdan qizil-binafsha rangga o'tguncha magniy sulfat standart eritmasi bilan titrlanadi. Tizimda quyidagi jarayonlar sodir bo'ladi. Tahlil eritmasiga EDTA qo'shilganda PbY^{2-} qo'rg'oshin kompleksonati hosil bo'ladi:

$$Pb^{2+}H_2Y^{2-}=PbY^{2-}+2H^+$$

Ammiakli bufer qo'shganda (pH=9,5-10) H_2Y^{2-} anionlarining ortiqcha miqdori HY^{3-} ga o'tadi:

$$H_2Y^{2-}+OH^-=HY^{3-}+H_2O$$

Bu sharoitda indikator $HInd^{2-}$ shaklida bo'lib eritma ko'k rangda bo'ladi. Magniy sulfat eritmasi bilan titrlash davomida HY^{3-} ortiqcha miqdori MgY^{2-} kompleksonatini hosil qiladi:

$$HY^{3-}+Mg^{2+}=MgY^{2-}+H^+$$

EN da hamma HY^{3-} anionlari titrlangan bo'lib, mo'l qo'shilgan bir tomchi titrant – $MgSO_4$ eritmasi – qizil-binafsha $MgJnd^-$ kompleksini hosil bo'lishiga olib keladi:

$$\underset{\text{ko'k}}{HJnd^{2-}} + Mg^{2+} = \underset{\text{qizil-binafsha}}{MgJnd^-} + H^+$$

Titrlanayotgan eritma rangi ko'kdan qizil-binafsha rangga o'tadi.

Qo'rg'oshin (II) konsentratsiyasi va titrini qoldiqni titrlash usulida quyidagicha hisoblanadi:

$$n(ЭДТА)=n(Pb^{2+})+n(MgSO_4)$$
$$c(ЭДТА)V(ЭДТА)=c(Pb^{2+})V(Pb^{2+})+c(MgSO_4)V(MgSO_4)$$
$$c(Pb^{2+})=[c(ЭДТА)V(ЭДТА)-c(MgSO_4)V(MgSO_4)]/V(Pb^{2+})$$
$$T(Pb^{2+})=c(Pb^{2+})M(Pb^{2+})/1000$$

Bu yerdagi belgilar odatdagidek.

Qoldiqni titrlash usuli bilan birgalikda cho'ktirish usuli qo'llansa, kompleksonometrik usulda faqatgina metall kationlarini emas, balki anionlarni, masalan sulfid-, sulfat-, ortofosfat-oksalat- ionlarini ham aniqlash mumkin.

Aniqlash tamoyili quyidagicha: tahlil etiluvchi eritmaga tarkibida aniq miqdorda metall kationi bo'lgan eritmadan mo'l miqdori qo'shiladi (kation aniqlanayotgan anionni cho'kmaga o'tkazadi). Cho'kma filtrlanib ajratiladi, filtratda anion bilan reaksiyaga kirishmay – ortib qolgan kationlar, ya'ni birinchi titrantning qoldig'i – cho'ktiruvchi kationlarning EDTA standart eritmasi bilan titrlab aniqlanadi.

Masalan, sulfat ionlarini aniqlash uchun ular avval tahlil etiluvchi eritmaga bariyning eruvchan tuzlari eritmasidan mo'l va aniq miqdorini qo'shib, bariy sulfat holida cho'ktiriladi:

$$\underset{\text{mo'l}}{Ba^{2+}}+SO_4^{2-}=BaSO_4\downarrow$$

$BaSO_4\downarrow$ cho'kmasi filtrlanadi, eritmada esa Ba^{2+} kationlarining qoldiq miqdori EDTA standart eritmasi bilan titrlab aniqlanadi:

$$\underset{\text{qoldiq}}{Ba^{2+}} + H_2Y^{2-}=BaY^{2-}+2H^+$$

Shu usulda ortofosfat-ionlari ham aniqlanadi:

$$PO_4^{3-} + \underset{\text{mo'l}}{Mg^{2+}} + NH^+_4 = NH_4MgPO_4\downarrow \text{(cho'ktirish)}$$

$$\underset{\text{qoldiq}}{Mg^{2+}} + H_2Y^{2-} =2H^+ + MgY^{2-} \text{ (titrlash)}$$

Oksalat-ionlari quyidagi sxema bo'yicha aniqlanadi:

$$C_2O_4^{2-} + Ca^{2+} = CaC_2O_4\downarrow \text{ (cho'ktirish)}$$
mo'l
$$Ca^{2+} + H_2Y^{2-} = CaY^{2-} + 2H^+ \text{ (titrlash)}$$
qoldiq

Mahsulotni titrlash. Metall kationlarini aniqlashda qo'llanadigan bu usul ba'zi adabiyotlarda *siqib chiqarib titrlash usuli* ham deb ataladi. Barqaror kompleksonat hosil qilaoladigan metall kationlari bo'lgan tahlil etiluvchi eritmaga boshqa metallni (masalan, magniy yoki rux) beqarorroq kompleksonati eritmasidan mo'l miqdori qo'shiladi. Beqaror kompleksonat parchalanib, magniy yoki rux kationlari ajraladi va mahsulot EDTA standart eritmasi bilan titrlanadi.

Eritmadagi Ca^{2+} kationlarini aniqlashni ko'rib chiqamiz.

Kalsiy kationlari bo'lgan eritmaga stexiometrik nisbatdan ortiq miqdorda magniyning EDTAli kompleksonati eritmasi qo'shilganda, ajralib chiqgan Mg^{2+} kationlari:

$$Ca^{2+} + MgY^{2-} = CaY^{2} + Mg^{2+}$$

erioxrom qora T indikatori ishtirokida EDTA standart eritmasi bilan titrlanganda eritmani rangi qizil-binafsha rangdan ko'k rangga o'tadi (eritmaning pH=10):

$$Mg^{2+} + HY^{3-} = MgY^{2-} + H^+$$
$$MgJnd^- + HY^{3-} = MgY^{2-} + HJnd^{2-}$$
qizil-binafsha ko'k

Boshlang'ich eritmadagi Ca^{2+} konsentratsiyasi Mg^{2+} bo'yicha mahsulotni titrlash usulida, bevosita titrlash usulidagi kabi hisoblanadi:

$$n(Ca^{2+}) = n(Mg^{2+}) = n(ЭДТА)$$
$$c(Ca^{2+})V(Ca^{2+}) = c(ЭДТА)\cdot V(ЭДТА)$$
$$c(Ca^{2+}) = c(ЭДТА)\cdot V(ЭДТА)/V(Ca^{2+})$$

bu yerdagi belgilashlar bevosita titrlash usulidagi kabi ma'nolarga ega.

Shu tarzda, Hg^{2+} kationlarini aniqlash mumkin. Aniqlanuvchi eritmaga rux kompleksonatidan ZnY^{2-} mo'l miqdorini qo'shib, ajralib chiqqan rux kationlarini ammiakli bufer ishtirokida EDTA standart eritmasi bilan titrlanadi.

Mahsulotni va qoldiqni titrlash usullarini birgalikda qo'llab anionlarni, (masalan sulfat-, fosfat-, xromat-) aniqlash mumkin.

Sulfat- ionlarini aniqlashda avval ularni bariy xlorid bilan cho'ktiriladi $BaSO_4$ (bariy sulfat holida). Bariy sulfat cho'kmasi, cho'kma ustidagi eritmadan to'liq ajratilgach, ammiakli buferdagi EDTA standart eritmasining ortiqcha miqdorida eritiladi.

$BaSO_4$ cho'kmasini eritishdan ortgan EDTAning qoldig'i magniy sulfat yoki rux sulfat standart eritmasi bilan indikator kislotali xrom ko'ki ishtirokida titrlanadi.

Xromat ionlarini CrO_4^{2-} aniqlash uchun avval ionlarni qo'rg'oshin xromat $PbCrO_4$ holida cho'ktiriladi. Buning uchun xromat-ion saqlagan isitilgan tahlil etiluvchi eritmaga isitilgan qo'rg'oshin nitrat eritmasi qo'shiladi. Cho'kmani to'la (miqdoran) eritmadan ajratib, ammiakli buferdagi EDTA standart eritmasida eritiladi. Kislotali xrom ko'ki indikatori qo'shib, *juda sekin* EDTA qoldig'i rux sulfat standart eritmasi bilan titrlanadi (titrlanuvchi eritma rangi zumrad-yashildan qizg'ish-jigarrangga o'tadi).

Ortofosfat-ionlarni ham shu kabi aniqlanadi: $NH_4MgPO_4 \cdot 6H_2O$ holida cho'ktiriladi, cho'kma eritiladi va magniy kationlari kompleksonometrik aniqlanadi.

Kompleksonometriyadagi alkalimetrik titrlash. Usul ishqorning standart eritmasi bilan aniqlanayotgan metallni EDTA bilan reaksiyasi natijasida ajralib chiqayotgan vodorod ionlarini titrlashga asoslangan:

$$M^{2+} + H_2Y^{2-} = MY^{2-} + 2H^+$$

Hosil bo'lgan mahsulot – vodorod ionlarining miqdori metall kationlari miqdoriga ekvivalent bo'lgani sababli, ajralib chiqqan vodorod ionlari miqdorini alkalimetrik usulida aniqlab, tekshirilayotgan eritmadagi metall kationlari miqdorini hisoblash mumkin.

Bu usul analitik amaliyotda keng qo'llaniladi.

5.4.7. Kompleksonometrik titrlash egrilari

Kompleksonometrik titrlash egrisi – aniqlanayotgan metall kationlarining konsentratsiyasini eritmaga qo'shilayotgan titrant miqdori (odatda, hajmi)dan bog'liqliq grafik ko'rinishidir. Ko'pincha kompleksonometrik titrlash egrilari pM-V(T) koordinatalarida tuziladi, bu yerdagi pM=–lg[M^{n+}]– eritmadagi M^{n+} kationlari muvozanat konsentratsiyasining ko'rsatkichi, V(T)-qo'shilayotgan titrant hajmi. Titrlash egrilarini pM-f koordinatalarida ham tuzish mumkin, bundagi *f*- eritmaning titrlanish darajasi.

Titrlash egrisi tuzilishini metall kationlarini (titrlanayotgan modda X) EDTA standart eritmasi (titrant T) bilan kuchli ishqoriy sharoitda kompleksonometrik titrlash misolida ko'rib chiqamiz. Bunda Y^{4-} ionlarining molar ulushi α=1 ga teng, ya'ni, komplekslanmagan EDTA ning hammasi Y^{4-} anionlari holida mavjud.

Aytaylik, V(x)=100 sm^3=0,1 dm^3 va konsentratsiyasi c(x)=0,1 mol/dm^3 bo'lgan $CaCl_2$ va $ZnCl_2$ suvdagi ishqoriy eritmalarini EDTA eritmasi (molar konsentratsiyasi c(T)=0,1mol/dm^3, pH=12) bilan kompleksonometrik titrlash egrilarini hisoblash va tuzish kerak bo'lsin.

Titrlash jarayonida MY^{2-} kompleksonati hosil bo'ladi:

$$\underset{X}{M^{2+}} + \underset{T}{Y^{4-}} = MY^{2-}$$

bunda $M^{2+} = Ca^{2+}$ yoki Zn^{2+} kompleksonatni konsentratsion barqarorlik doimiysi $\beta = [MY^{2-}] / [M^{2+}][Y^{4-}]$.

Bu misolda komplekslarning konsentratsion barqarorlik doimiysi β ularning shartli konsentratsion barqarorlik doimiysi β bilan bir xil, chunki α=1:

$$\beta = \alpha\beta^1 = \beta^1$$

Ekvivalent nuqtagacha pM = $-\lg[M^{2+}] = -\lg c(x)$.

Titrlash jarayonida kationlari mustahkam kompleksga bog'lanadi va eritmadagi konsentratsiyasi kamayadi:

$$[M^{2+}] = [c(x)Y(x) - c(T)V(T)] / [V(X) + V(T)]$$

$$pM = -lg[M^{2+}]$$

Ekvivalent nuqtadagi pMni hisoblash. Ekvivalent nuqtada eritmadagi hamma M^{2+} kationlar MY^{2-} kompleksonatini hosil qilib titrlangan. Kompleksonatning juda oz qismi quyidagi sxema bo'yicha dissotsiyalanadi:

$$MY^{2-} = M^{2+} + Y^{4-}$$

Shuning uchun muvozanat konsentratsiyalari teng: $[M^{2+}] = [Y^{4-}]$ Konsentratsion barqarorlik doimiysining tenglamasidan

$$\beta = [MY^{2-}]/[M^{2+}][Y^{4-}] = [MY^{2-}]/[M^{2+}]^2$$

metall kationlari muvozanat konsentratsiyasining kvadratini topamiz:

$$[M^{2+}]^2 = [MY^{2-}]/\beta$$

EN da M^{2+} konsentratsiyasi juda ham oz (chunki M^{2+} kationlarining amalda hammasi kompleksda), shuning uchun:

$$[MY^{2-}] = c(M^{2+}) - [M^{2+}] \approx c(M^{2+}) = c(x)$$

bunda $c(M^{2+}) = 0,1$ mol/dm^3 – boshlang'ich eritmadagi metall kationlarining konsentratsiyasi. Bu holda:

$$[M^{2+}]^2 = c(x)/\beta$$

$$lg[M^{2+}] = [lgc(x) - lg\beta]/2$$

$$pM = [pc(X) + lg\beta] / 2$$

Kompleksonatning barqarorlik doimiysini bilgan holda, EN dagi pM* kattaligini hisoblash mumkin.

Ekvivalent nuqtadan keyin pMni hisoblash. EN dan keyingi M^{2+} kationlarining eritmadagi muvozanat konsentratsiyasini kompleksonatning barqarorlik doimiysi tenglamasidan hisoblanadi:

$$\beta = [MY^{-2}] / [M^{2+}][Y^{4-}]$$

$$[M^{2+}] = [MY^{2-}] / \beta[Y^{4-}] = c(M^{2+}) / \beta[Y^{4-}] = c(X) / \beta[Y^{4-}],$$

$$-lg[M^{2+}] = -lgc(x) + lg\beta + lg[Y^{4-}]$$

$$pM = pc(x) + lg\beta + lg[Y^{4-}].$$

$[Y^{4-}]$ – muvozanat konsentratsiyasini hisoblaymiz:

$$[Y^{4-}] = [c(T)V(T) - c(x)V(X)] / [V(x) - V(T)]$$

$[Y^{4-}]$ kattaligini hisoblab, EN dan keyingi pM qiymatni topish mumkin.

Yakuniy natijalar jadvali. $c(X)=c(T)=0,1$ mol/dm^3; $V(X)=100$ sm^3 = 0,1 dm^3; $lg\beta(CaY^{2-}) = 10,6$; $lg\beta(ZnY^{2-}) = 16,3$ ligini hisobga olgan holda, titrlash jarayonini turli lahzalari uchun pM qiymatlarini yuqorida keltirilgan formulalar asosida hisoblaymiz.

pM hisoblangan qiymatlari 5.6- jadvalda keltirilgan.

Titrlash egrilari. 5.1- rasmda 5.6- jadval asosida chizilgan kalsiy va rux kationlarining EDTA eritmasi bilan kompleksonometrik titrlashning egrilari ko'rsatilgan. EN da pM qiymatlari pCa=5,80, pZn=8,65 ga teng. Titrlash egrilaridagi ΔpM keskin o'zgarishlari

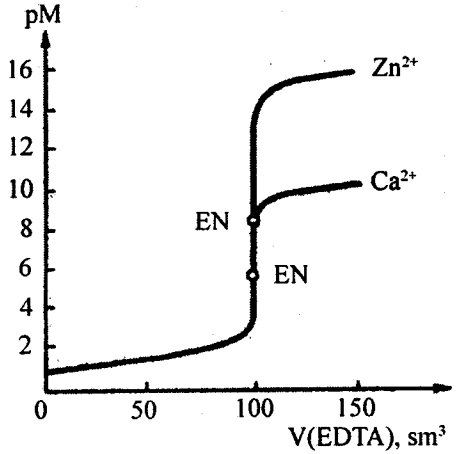
$$\Delta pCa \approx 8 - 4 = 4, \Delta pZn \approx 14 - 4 = 10$$

ga teng.

5.6-jadval

100 sm^3 kalsiy va rux tuzlari eritmalarini $c(Ca^{2+}) = c(Zn^{2+}) =$ $= 0{,}1$ mol/dm^3) EDTA 0,1 mol/dm^3 standart eritmasi bilan titrlashning turli lahzalarida hisoblangan pCa va pZn qiymatlari

V(T), sm^3	pCa	pZn	V(T), sm^3	pCa	pZn
0	1	1	100	5,80	8,65
50	1,48	1,48	100,02	6,60	12,30
90	2,28	2,28	100,10	7,30	13,00
99	3,30	3,30	101	8,30	14,00
99,90	4,30	4,30	110	9,28	14,98
99,98	5,00	5,00	150	10,20	15,90



5.1-rasm. **Ca^{2+} yoki Zn^{2+} kationlari saqlagan 0,1 mol/dm^3 100 sm^3 eritmalarni 0,1 mol/dm^3 EDTA standart eritmasi bilan pH=14 da hisoblangan kompleksonometrik titrlash egrilari.**

Mos ravishda tuzilgan kompleksonometrik titrlash egrilari metalloxrom indikatorini tanlashga yordam beradi. Indikatorning rang o'zgarish sohasi titrlashning ΔpM keskin o'zgarish chegaralarida bo'lishi shart, ya'ni tanlangan indikatorning ko'rsatkich qiymati $pM = lg\beta_{Mind}$ (5.9- tenglamaga qarang) titrlash egrisidagi ΔpM oralig'ida bo'lishi shart.

Yuqoridagi kompleksonometrik titrlash egrilarining nuqtalarini hisoblash pH=12 va α=1, EDTA faqat Y^{4-} ko'rinishida bo'lgan shartlar asosida bajarilgan. Ko'pchilik hollarda esa kompleksonometrik titrlash pH-i kichik bo'lgan eritmalarda o'tkaziladi. Bunday eritmalarda EDTA ning faqat Y^{4-} emas, balki boshqa shakllari ham mavjud. pH<11 da α<1 bo'lgani uchun $[Y^{4-}]$ va $[M^{2+}]$ kompleksonatlarning shartli barqarorlik doimiylari asosida hisoblanadi.

Hisoblashdagi soddalik sababli chizilgan titrlash egrisi haqiqiy tajriba asosida chizilgan titrlash egrisidan biroz farq qiladi. Ammo bu farq katta bo'lmagani sababli hisoblangan egrilik haqiqiy titrlash egrisini to'g'ri tavsiflaydi.

Turli omillarni titrlashning ΔpM keskin o'zgarishiga ta'siri. Kompleksonometrik titrlash egrisidagi ΔpM keskin o'zgarishi qancha katta bo'lsa, TSN ni vizual usulda indikator bilan aniqlash ham shunga ishonchli bo'ladi.

Titrlashda ΔpM keskin o'zgarishi qator omillarga: kompleksonat barqarorligiga, titrlanayotgan metall kationlarining konsentratsiyasiga, eritmaning pH qiymatiga bog'liq. Kompleksonat barqarorlik doimiysi β qancha katta bo'lsa, titrlash ΔpM qiymati ham shuncha katta bo'ladi. Metallar kompleksonatlarining turg'unligi kichikroq ($lg\beta \leq 7$) bo'lganda reagentlarning odatdagi 0,1; 0,05 m konsentratsiyalarida titrlash egrisining EN da pM o'zgarishi amalda sezilmaydi, shu sababli tegishli indikator tanlab bo'lmaydi.

Shuning uchun bunday metall (masalan, ishqoriy elementlar: $lg\beta \approx 0{,}15–2{,}85$) kationlarini kompleksonometrik titrlash usuli bilan aniqlab bo'lmaydi.

Reagentlar (titrlangan metall kationi va titrant) konsentratsiyasi ham titrlash EN da ΔpM keskin o'zgarishi qiymatiga katta ta'sir qiladi: regentlarning konsentratsiyasi qancha katta bo'lsa, titrlash egrisida EN dagi ΔpM keskin o'zgarishi ham shunchalik katta bo'ladi. Metall kationlarining konsentratsiyasi $c(M^{2+}) \leq 10^{-5}$ mol/dm^3 bo'lganda tirtlash egrisida ΔpM keskin o'zgarishi sezilmaydi va titrlash foydasiz bo'ladi.

Titrlashda ΔpM o'zgarish keskinligiga titrlanayotgan eritmaning pH qiymati ham katta ta'sir ko'rsatadi. pH<12 da metall kationi konsentratsiyasi [M] (5.6) formulasiga ko'ra:

$$[M]=c(M)/\alpha\beta\,[c(EDTA)-c(M)]$$

pH ga bog'liq, chunki pH α ning qiymatiga ta'sir etadi. Shuning uchun ΔpM ham pH o'zgarishi bilan o'zgaradi.

Eritma pH qiymatini o'zgartirib, shunday muhit hosil qilish mumkinki, bunda muayyan metall kationlari kompleksonometrik titrlanib, boshqa metall kationlari titrlanmaydi va tahlilga xalaqit qilmaydi.

Masalan, pH≈2 da kompleksonometrik usulda temir (III) va sirkoniy (IV) larni aniqlash mumkin, 2 zaryadli kationlar bu sharoitda titrlanmaydi.

5.4.8. Kompleksonometrik titrlashning indikator xatosi

Kompleksonometrik tirtlashning indikator xatosi indikator rangining o'zgarish lahzasida, ya'ni TSNda rang o'zgarishiga sabab bo'lgan pM qiymatini ENga mos kelmasligidan kelib chiqadi. TSN da eritmada aniqlanayotgan metall kationlarining muayyan qismi titrlanmay qoladi. Komplesonometrik titrlashning nisbiy indikator xatosi X quyidagi formula (5.10) asosida hisoblanadi (%):

$$X = 10^{-pM}[V(X) + V(T)] \cdot 100\% / c(X)V(X)$$

Bundagi hamma shartli belgilar odatdagidek.

Δn-TCN dagi eritmada titrlanmay qolgan metall kationlarini va n-eritmadagi metall kationlarining umumiy miqdori bo'lsa, bunda

$$X = \Delta n \cdot 100\% / n.$$

TSN da metall kationlarining konsentratsiyasi $[M] = 10^{-pM}$ ga teng, eritma hajmi V(X)+V(T). Demak, $\Delta n = 10^{-pM}[V(X) + V(T)]$. Eritmadagi M metall kationlari umumiy miqdori n=c(X)V(X). Shuning uchun

$$X = 10^{-pM}[V(X) + V(T)] \cdot 100\% / c(X)V(X)$$

Bu ifoda (5.10) formulasiga mos keladi.

X ni hisoblash misoli (5.6.1) misollar bo'limida keltirilgan.

5.4.9. Kompleksonometriyaning qo'llanilishi

Kompleksonometrik titrlash asosan barqaror kompleksonatlar hosil qiladigan metall kationlarini aniqlashda ishlatiladi.

Xususan, bevosita kompleksonometrik titrlash usulida dori preparatlaridagi magniy, kalsiy, rux, qo'rg'oshin, vismut, qoldiqni titrlash usulida aluminiy va boshqa kationlarni aniqlash mumkin.

Magniyni pH=9,5-10,00da erioxrom qora T aralashmasi ishtirokida aniqlash tavsiya etiladi. Kalsiy pH=12–12,5 da kalkonkarbon kislota indikatori (kaltses) ishtirokida yoki pH=9,5-10,00 da xrom ko'ki indikatori ishtirokida, rux va qo'rg'oshin pH=5–6 da ksilenol zarg'aldog'i indikator aralashmasi ishtirokida, vismut pH=1,0–2,0 da ksilenol zarg'aldog'i ishtirokida aniqlanadi. Aluminiy EDTA qoldig'ini qo'rg'oshin nitrat standart eritmasi bilan ksilenol zarg'aldog'i indikatori aralashmasi ishtirokida titrlash usulida aniqlash tavsiya etiladi.

Quyidagi farmatsevtik preparatlar: alyumag (tarkibida aluminiy va magniy tutgan); magniy sulfat; kalsiy glyukonat, laktat, xloridi; rux oksidi va sulfati; (tarkibida vismut tutgan) asosli vismut nitrat; kseroformlarni tahlil etishda ham ishlatiladi.

Suvning qattiqligi kompleksonometrik usul bilan nazorat qilinadi. Suvning umumiy qattiqligi (ya'ni suvdagi magniy va kalsiy kationlari yig'indisi - mg·ekv/dm^3) bevosita titrlash usulida EDTA standart eritmasi bilan aniqlanadi. Kompleksonometriya turli obyektlardagi nodir yer elementlarini aniqlashda, metall qotishmalari, ruda va minerallar hamda metallarning kompleks birikmalarining tahlilida (va hokazo) ishlatiladi.

Eritma pH qiymatini o'zgartirib, niqoblovchi reagentlar va turli indikatorlarni ishlatib aralashmadagi metall kationlarini alohida aniqlash mumkin (yuqorida magniy va kalsiy aralashmasini tahlili bayon etilgan).

Avval aytib o'tilganidek, kompleksonometrik usulda faqat metall kationlarini emas, balki (fosfatlar, sulfatlar, oksalatlar, xromatlar va boshqa) anionlarni mahsulotni, qoldiqni titrlash va cho'ktirish usullarini birgalikda qo'llab aniqlash mumkin.

5.5. MERKURIMETRIYA

Merkurimetriya yoki merkuriymetrik titrlash titrimetrik tahlil usuli bo'lib, simob (II) ning $HgCl_2$,$Hg(CN)_2$,$Hg(SCN)_2$ barqaror, kam dissotsilanadigan eruvchan birikmalarining hosil bo'lish reaksiyalariga asoslangan.

Usulning mohiyati. Usul Cl^-,Br^-,J^-,CN^-,SCN^- anionlarini va simob (II) Hg^{2+} kationini aniqlashda ishlatiladi.

Aniqlanuvchi anion saqlagan tahlil eritmasi simob (II) nitrat $Hg(NO_3)_2$ yoki perxlorat $Hg(ClO_4)_2$ tuzining standart eritmasi bilan titrlanadi. Titrlash jarayonida kuchsiz elektrolit $HgCl_2$ tuzi yoki barqaror komplekslar hosil bo'ladi, masalan:

a) $Hg^{+2}+2Cl^-=HgCl_2$
b) $Hg^{2+}+4J^-=[HgJ_4]^{2-}$

EN da qizil cho'kma hosil bo'ladi:

$$Hg^{2+}[HgJ_4]^{2+}=2HgJ_2$$
qizil cho'kma

d) $Hg^{2+} + 2SCN^- = Hg(SCN)_2$

Titrlash oxirini qo'shiladigan indikator rangini o'zgarishi bo'yicha yoki cho'kma hosil bo'lishiga qarab belgilanadi.

Usulning titranti. Titrant sifatida simob (II) nitrat $Hg(NO_3)$ yoki perxlorat $Hg(ClO_4)_2$ ning standart eritmalari qo'llanadi. Odatda, 0,05 mol/dm^3 konsentratsiyali simob (II) nitrat va perxlorat eritmalari ishlatiladi. Ular – kuchli elektrolitlar va suvli eritmada ionlarga to'liq

dissotsiyalanadi. Titrant eritmasi avval taqribiy konsentratsiyada tayyorlanadi, so'ngra - NaCl yoki NH_4SCN standart eritmalari bilan indikator ishtirokida standartlanadi.

0,1 mol/dm^3 ekvivalent molar konsentratsiyali simob nitrati eritmasini tayyorlash uchun 100 sm^3 o'lchov kolbasida 17,2 g $Hg(NO_3)_2$ ni 2 sm^3 konsentrlangan HNO_3 (gidroliz oldini olish maqsadida) va 50 sm^3 suv aralashmasida eritiladi va eritma kolba belgisigacha suyultiriladi. So'ngra tayyorlangan eritma standartlanadi. Bunda aniq tortim bo'yicha tayyorlangan natriy xlorid standart eritmasi ishlatiladi: 0,15 g, ikki marta qayta kristallangan va 250–300°C da quritilgan natriy xlorid 50 sm^3 suvda eritiladi. Hosil bo'lgan eritma, simob (II) nitrat eritmasi bilan difenilkarbazon indikatori ishtirokida eritmaning rangi pushti-sariqdan och-binafsha rangga o'tguncha titrlanadi:

$$Hg^{2+}+2Cl^-=HgCl_2$$

Usulning indikatorlari. Merkurimetriyada indikator sifatida natriy nitroprussid $Na_2[Fe(CN)_5NO]\cdot 2H_2O$ difenilkarbazon, difenilkarbazid va ba'zi boshqa indikatorlar ishlatiladi.

Natriy nitroprussid simob (II) kationlari bilan oq cho'kma hosil qiladi:

$$Hg^{2+}+[Fe(CN)_5NO]^{2-}+2H_2O = Hg[Fe(CN)_5NO]\cdot 2H_2O$$

EN da oq cho'kma hosil bo'ladi (eritma loyqalanadi).

Difenilkarbazon $(C_6H_5NHNH)_2CO$, Hg^{2+} bilan ko'k-binafsha kompleks hosil qiladi. Eritmada ko'k rang paydo bo'lishi bilan titrlash to'xtatiladi.

Merkurimetriyaning qo'llanishi. Usul ko'pincha xloridlarni, nisbatan kamroq, bromidlar, yodidlar, sianidlarni aniqlashda qo'llanadi.

Merkurimetriya bir qator afzalliklarga ega: kislotali sharoitda bevosita titrlash bilan yuqorida ko'rsatilgan anionlarni aniqlashga imkon beradi. Aniqlashga ko'p ionlar xalaqit bermaydi. Simob(II) nitrati va perxlorati xuddi shu anionlarni aniqlashda ishlatiladigan kumush nitratga nisbatan arzon.

Ammo simob (II) birikmalari juda zaharli, shuning uchun ular bilan ishlashda ehtiyot choralarini ko'rish lozim

5.6. BESHINCHI BOBGA DOIR MISOL VA MASALALAR

5.6.1. Misollar

1. Kompleksimetrik merkurimetrik titrlash usulida SCN^- – tiotsianat – ionlarini aniqlashda simob (II) nitrat $Hg(NO_3)_2$ ning ekvivalent molar massasini hisoblang.

Yechilishi. Tiotsianat – ionlarini merkurimetrik aniqlashda simob (II) ning eruvchan tiotsianatli kompleksi hosil bo'ladi:

$$Hg^{2+} + 2SCN^- = Hg(SCN)_2$$

Reaksiya tenglamasiga asosan, simob (II) ning ekvivalent omili $f = 1/2$ ga teng. Demak, bu holda simob (II) nitratning ekvivalent molar massasi:

$$M[½\ Hg(NO_3)_2] = M[Hg(NO_3)_2] / 2 = 326{,}60 / 2 = 163{,}30.$$

2. $V = 1\ dm^3$ hajmida $m = 8{,}4053g$ suvsiz natriy etilendiamintetraatsetat EDTA saqlagan eritmani qo'rg'oshin (II) bo'yicha titrimetrik omili, molar konsentratsiyasi, ekvivalent molar konsentratsiyasi va titrini hisoblang.

Yechilishi: 1) EDTA eritmasining molar konsentratsiyasini hisoblaymiz:

$$c(EDTA) = m / M(EDTA)\ V =$$
$$= 8{,}4053/336{,}21 \cdot 1 = 0{,}0250\ mol/dm^3$$

2) EDTA ekvivalent molar konsentratsiyasini hisoblaymiz:

Qo'rg'oshin (II) ni kompleksonometrik titrlash quyidagi reaksiya asosida boradi:

$$Pb^{2+} + H_2Y^{2-} = PbY^{2-} + 2H^+$$

bunda H_2Y^{2-} – EDTA anioni. Reaksiya tenglamasidan ko'rinib turibdiki, EDTA va qo'rg'oshin (II) ning ekvivalent omili birga teng. Demak, EDTA eritmasining ekvivalent molar konsentratsiyasi uning molar konsentratsiyasiga teng.

3) EDTA eritmasining titrini topamiz:

$$T(EDTA)=c(EDTA)\ M(EDTA)/\ 1000=$$
$$0{,}025 \cdot 336{,}21/1000=0{,}008405\ g/sm^3$$

4) Qo'rg'oshin (II) bo'yicha titrimetrik omilini hisoblaymiz:

$$t(EDTA/Pb)=c(EDTA)M(Pb)/1000=$$
$$=0{,}025 \cdot 207{,}2/1000=0{,}00518\ g/\ sm^3$$

3. Bevosita kompleksonometrik titrlash usuli bilan temir (III) ni aniqlash uchun o'zida temir (III) tuzi saqlagan boshlang'ich eritmadan 100 sm^3 tayyorlandi. Tahlil uchun 20 sm^3 = 0.020 dm^3 tayyorlangan eritmadan olib, unga 4 sm^3 2 mol/dm^3 HCl eritmasi va 20 sm^3 suv qo'shildi. Eritmani 70–80°C gacha isitib, bir necha tomchi 25 % li indikator sulfosalitsil kislotasi eritmasidan tomizib, titrlanayotgan eritma rangi qizg'ish-binafshadan sariq rangga o'tguncha EDTA 0,025 mol/dm^3 standart eritmasi bilan titrlanganda undan 18,50 sm^3 = = 0,0185 dm^3 sarf bo'ldi.

Boshlang'ich eritmadagi temir (III) ning molar konsentratsiyasi, titri va massasi hisoblansin.

Yechilishi. Titrlashdan avval eritmadagi temir (III) ioni sulfosalitsil kislota indikatori anionlari bilan qizg'ish-binafsha kompleks hosil qiladi. Buni soddalashtirib quyidagicha ko'rsatish mumkin:

$$H_3Ind=H^+ + H_2Ind^-$$

$$Fe^{3+} + H_2Ind = [Fe(HInd)]^+ + H^+,$$

bunda H_3Ind – uch asosli sulfosalitsil kislota molekulasining qisqa belgisi.

Titrant qo'shilganda avval temir (III) ning barqaror kompleksi hosil bo'ladi:

$$Fe^{3+} + H_3Y^- = FeY^- + 3H^+,$$

bunda H_4Y – to'rt asosli etilendiamintetrasirka kislotaning odatiy qisqa belgisi.

EN da qo'shilayotgan titrant Fe (III) ning indikatorli kompleksi $[Fe(HInd)]^+$ ni parchalab buzib barqarorligi kattaroq, sariq rangli FeY^- kompleksonatni hosil qiladi:

$$[Fe(HInd)]^+ + H_3Y^- = FeY^- + H_2Ind^- + 2H^+$$

qizg'ish-binafsha sariq

Eritma rangi qizg'ish-binafshadan sariqqa o'tadi.

1) Ekvivalentlar qonuniga asosan eritmadagi temir (III)ni molar konsentratsiyasini $c(Fe^{3+})$ hisoblaymiz (hamma belgilar odatdagidek):

$$n(Fe^{3+}) = n(EDTA),$$
$$c(Fe^{3+})\,V(Fe^{3+}) = c(EDTA)V\,(EDTA),$$
$$c(Fe^{3+}) = c(EDTA)V(EDTA)/V(Fe^{3+}),$$
$$c(Fe^{3+}) = 0{,}025 \cdot 0{,}0185/0{,}20 = 0{,}0231 \text{ mol/ dm}^3$$

2) Tahlil etiluvchi boshlang'ich eritma titrini $T(Fe^{3+})$ hisoblaymiz:

$$T(Fe^{3+}) = c(Fe^{3+})M(Fe^{3+})/1000 = 0{,}0231 \cdot 55{,}847/1000 = 0{,}00129 \text{ g/sm}^3$$

3) Boshlang'ich eritmadagi temir(III) massasini $m(Fe^{3+})$ hisoblaymiz:

$$m(Fe^{3+}) = T(Fe^{3+}) \cdot 100 = 0{,}00129 \cdot 100 = 0{,}129 \text{ g}$$

4. 0,025 mol/dm^3 konsentratsiyali 20 sm^3 magniy sulfat eritmasini, 0.025 mol/dm^3 konsentratsiyali 20 sm^3 EDTA (ammiakli buferda pH=10) standart eritmasi bilan erioxrom qora T (pM=5.4) indikatori ishtirokida kompleksonometrik titrlashning indikator xatosini (foizda) hisoblang.

Yechilishi. TSN da magniy kationlarining bir qismi eritmada qolib ketishi sababli kompleksonometrik titrlashning indikator xatosi kelib chiqadi, ya'ni eritma qisman oxirgacha titrlanmay qoladi. Shuning uchun nisbiy indikator xatosi X quyidagicha aniqlanadi:

$$X=\Delta n \cdot 100/n\%,$$

bunda Δn – magniy kationlarini titrlanmay qolgan miqdori n – eritmadagi magniy kationlarining umumiy miqdori va uning qiymati quyidagicha:

$$n=c(MgSO_4)v(MgSO_4)=0,025 \cdot 0,020=0,0005 \text{ mol.}$$

Titrlanmay qolgan magniy kationlarining konsentratsiyasi; pM = = –lgc(M) ga binoan $c(Mg^{2+}) = 10^{-pMg}=10^{-5,4}$

Binobarin

$$\Delta n=c(Mg^{2+})[V(MgSO_4)+V(EDTA)]=$$
$$10^{-5,4}(0,020+0,020)=1,6\cdot10^{-7} \text{ mol}$$
$$X=1,6 \cdot 10^{-7} \cdot 100 / 5 \cdot 10^{-4}=0,03\%$$

Shunday qilib, TSNda eritmadagi barcha magniy kationlaridan atigi 0,03% titrlanmay qoladi.

5.6.2. Masalalar

1. Xlorid ionlarini kompleksimetrik aniqlashda natriy xlorid eritmasidagi xlorid ionlari bilan reaksiyaga kirishadigan simob (II) nitratning $Hg(NO_3)_2$ ekvivalent molar massasini hisoblang.

Javob: 163,30g/mol.

2. Asosli vismut (III) nitrat preparatining kompleksonometrik tahlili uchun o'zida 0,1100 g preparat saqlagan 200 sm^3 eritmasi tayyorlandi. Bu eritmani titrlash uchun Bi_2O_3 bo'yicha titrimetrik hisob omili 0,01162 g/sm^3 bo'lgan EDTA eritmasidan 7,55 sm^3 sarf

bo'ldi. Boshlang'ich preparatda Bi_2O_3 ning massasi va massa ulushini (foizda) hisoblang.

Javob: 0,0880g, 80%.

3. Ruxni kompleksonometrik aniqlashda o'zida rux tuzi (ammiakli buferda) saqlagan tahlil eritmasining 20 sm^3 ni EDTA standart 0,0250 mol/dm^3 eritmasi bilan, erioxrom qora indikatori ishtirokida titrlandi (eritma rangi qizg'ish-binafshadan ko'k rangga o'tdi). Titrlashga titrantning 15 sm^3 hajmi sarf bo'ldi. Tahlil eritmasidagi Zn^{2+} ning molar konsentratsiyasi, titri va massasini aniqlang.

Javob: 0,01875 mol/l, 0,001226 g/ml, 0,0245g.

4.Qo'rgoshin Pb^{2+} ni aniqlash uchun, bevosita kompleksonometrik titrlash usulida pH=5 bo'lganda (ko'rsatilgan pH qiymati urotropin qo'shib hosil qilingan) 25 sm^3 qo'rg'oshin (II) tuzi saqlagan tahlil eritmasiga, ksilenol zarg'aldog'i indikatori ishtirokida (TSN da eritma rangi binafshadan sariq rangga o'tadi) qo'rg'oshin (II) bo'yicha titrimetrik hisob omili 0,00518 g/sm^3 bo'lgan EDTA standart eritmasidan 20 sm^3 sarf bo'lgan. Eritmadagi Pb^{2+} ning molar konsentratsiyasini, titri va massasini aniqlang.

Javob: 0,0200 mol/dm^3, 0,00414 g/sm^3, 0,1036 g.

5. Bevosita kompleksonometrik titrlashda kalsiy tuzi tahlil eritmasining 50 sm^3 hajmi uchun (ammiakli buferda pH=9,5-10,0) xrom ko'ki indikatori ishtirokida (TSN da eritma rangi olcha rang – qizildan ko'k-binafshaga o'tadi) kalsiy kationlari bo'yicha titrimetrik hisob omili t (EDTA/ Ca^{2+})=0,002004 g/sm^3 bo'lgan EDTA standart eritmasidan 22,45 sm^3 sarf bo'lgan. Kalsiy kationlarining tahlil eritmasidagi molar konsentratsiyasini, titri va massasini aniqlang.

Javob: 0,0225 mol/dm^3, 0,0009 g/sm^3, 0,0450 g.

6. Inyeksiya uchun ishlatiladigan kalsiy xlorid eritmasini kompleksonometrik tahlilida 10 sm^3 eritmasiga 80 sm^3 suv qo'shib 100 sm^3 boshlang'ich tahlil eritmasi tayyorlandi. Bu eritmaning 10 sm^3 hajmini ammiakli bufer muhitida bevosita titrlash uchun 0,05 mol/ dm^3 EDTA standart eritmasidan 8,67 sm^3 sarf bo'lgan. Boshlang'ich tahlil eritmasidagi kalsiy massasini va 1 sm^3 inyeksiya eritmasidagi $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ massasini aniqlang.

Javob: 0,1737 g, 0,0950 g/sm^3.

7. Alumag (Maaloks) dori vositasidagi aluminiyni, qoldiqni kompleksonometrik titrlash usulida, aniqlash uchun 1,0000 g preparat 200 sm^3 xlorid kislotali eritmada eritildi. Tahlil uchun tayyorlangan eritmaning 25 sm^3 aniq qismini suv bilan suyultirib, 25 sm^3 EDTA 0,00500 mol/dm^3 standart eritmasi va atsetat bufer (pH=4,5) qo'shildi. Eritmani isitib, sovugandan so'ng atseton va ditizon (indikator) qo'shildi. EDTA qoldig'ini eritma rangi yashildan pushtiga o'tguncha rux sulfat $ZnSO_4$ 0,0500 mol/dm^3 standart eritmasi bilan titrlandi. Titrlash uchun rux sulfat eritmasidan 16,83 sm^3 sarf bo'ldi. Preparatdagi aluminiyning massasi va massa ulushini aniqlang.

Javob: 0,0882 g, 8,82%.

8. Qoldiqni titrlash usuli bilan qo'rg'oshin (II) ni kompleksonometrik aniqlash uchun 100 sm^3 qo'rg'oshin (II) tuzining tahlil eritmasidan 10 sm^3 aniq olib, unga 0,0250 mol/dm^3 EDTA standart eritmasidan 20 sm^3 qo'shildi. Qo'rg'oshin (II) kationlari reaksiyasidan ortib qolgan EDTA qoldig'ini ammiakli bufer (pH=9,5–10) muhitida titrlash uchun 12 sm^3 magniy sulfat standart eritmasi (magniy sulfat konsentratsiyasi 0,0259 mol/dm^3 ga teng) sarflandi. Eritmadagi qo'rg'oshin (II) konsentratsiyasi, titri va massasini hisoblang.

Javob: 0,0189 mol/dm^3, 0,003916 g/sm^3, 0,3916 g.

9. 0,025 mol/dm^3 konsentratsiyali kalsiy xloridning 20 sm^3 eritmasini 20 sm^3 0,025 mol/dm^3 konsentratsiyali EDTA standart eritmasi bilan (ammiakli buferda pH=10 da, erixrom qora *T* indikatori ishtirokida) titrlangandagi kompleksonometrik titrlash indikator xatosini (%) hisoblang.

Javob: 1,3% (TSNda shu miqdordagi kalsiy kationlari titrlanmay qolib ketgan, xatolik sezilarli, bu indikatorni ishlatish tavsiya etilmaydi).

10. 0,0250 mol/dm^3 konsentratsiyali 20,00 sm^3 temir **(III)** tuzi eritmasini kislotali sharoitda shunday konsentratsiyali EDTA standart eritmasi bilan titrlandi. Titrlanayotgan eritmaga titrantning 19,90; 19,98; 20,00; 20,02 va 20,10 sm^3 ni qo'shganda $pFe=-lgc(Fe^{3+})$ qiymatlarini hisoblang. Temir (III) ning EDTA bilan 1:1 tarkibli kompleksi barqarorlik doimiysining logarifmi $lg\beta=24,23$ ga teng.

Javob: 4,20, 4,90, 13,07, 21,23, 21,93.

Ilm – nur, o'z sohibini nurli hayot – masrurlikka boshlaydi; jaholat – zulmat, tubanlikka boshlaydi.

Hadisdan

VI BOB TITRLASHNING CHO'KTIRISH USULI

6.1. USULNING MOHIYATI

Titrlashning cho'ktirish usuli (cho'ktirish titrimetriyasi) – aniqlanuvchi modda bilan kam eruvchan birikma hosil qiluvchi titrantlarni qo'llashga asoslangan – farmakopeya usuli hisoblanadi.

Masalan, tarkibida aniqlanuvchi natriy xlorid (X modda) bo'lgan eritmani kumush nitrat standart eritmasi (titrant T) bilan titrlashda kumush xlorid cho'kmasi hosil bo'ladi:

$$\underset{T}{Ag^+} + \underset{X}{Cl^-} = AgCl\downarrow$$

Titrlash AgCl cho'kmasi to'liq cho'kguncha olib boriladi; shu lahzada titrlashga sarf bo'lgan T titrant miqdori aniqlanuvchi X modda miqdoriga ekvivalent bo'ladi.

Yodid–ionlari saqlangan (aniqlanuvchi modda X) eritmasini simob (I) nitrat $Hg_2(NO_3)_2$ standart eritmasi (titrant T) bilan titrlanganda kam eruvchan simob (I) yodid Hg_2J_2 cho'kmasi tushadi:

$$\underset{T}{Hg_2^{2+}} + \underset{X}{2J^-} = Hg_2J_2\downarrow$$

Titrlash simob (I) yodid cho'kmasi tushishi tugaguncha olib boriladi.

Eritmadagi rux kationlari (aniqlanuvchi modda X) miqdorini kaliy

ferrotsianid $K_4[Fe(CN)_6]$ (titrant T) standart eritmasi bilan titrlash orqali aniqlanadi. Bunda kaliy va rux ferrotsianid cho'kmasi hosil bo'ladi:

$$2[Fe(CN)_6]^{4-} + 3Zn^{2+} + 2K^+ = K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2\downarrow$$
$$\quad T \qquad\quad X$$

Titrlash cho'kma hosil bo'lishi tugaguncha davom ettiriladi. Cho'ktirish titrimetriyasi usulida TSNsi, odatda, indikator orqali aniqlanadi, lekin ba'zida titrlash indikatorsiz ham olib boriladi.

6.2. TITRLASHNING CHO'KTIRISH USULI REAKSIYALARIGA QO'YILADIGAN TALABALAR

Titrlashning cho'ktirish usulida qo'llanadigan reaksiyalarga bir qator talablar qo'yiladi, bularning eng asosiylari – quyidagilardir:

1) Aniqlanuvchi modda suvda yaxshi erishi, rangsiz eritma hosil qilishi va tarkibida titrant bilan cho'kma hosil qiladigan kamida bitta ion saqlashi kerak.

2) Cho'ktirish reaksiyasi aniq stexiometrik nisbatda borishi kerak. Yonaki reaksiyalar, titrantning yoki aniqlanuvchi moddaning hosil bo'lgan cho'kma bilan qo'shilib cho'kish jarayonlari bo'lmasligi kerak.

3) Reaksiya oxirigacha borishi kerak. Cho'ktirish usulini – bir kation va bitta aniondan iborat MA turdagi eruvchanlik ko'paytmasi $K_s \leq 10^{-9}$ bo'lgan, juda oz eruvchan cho'kma hosil bo'ladigan holatlarda qo'llash maqsadga muvofiqdir. Aynan shunday hollarda cho'kma hosil bo'lish reaksiyasi amalda 99,99%, ya'ni oxirigacha boradi.

Tarkibida uchta ion saqlovchi M_2A yoki MA_2 tarkibli cho'kmalar uchun $K_s^o \leq 4 \cdot 10^{-12}$ bo'lishi kerak va hokazo. Haqiqatan ham unumi 99,99% dan kam bo'lmagan reaksiyalar amalda miqdoran oxirgacha boradi deb hisoblanadi. Binar cho'kma uchun 99,99% lik unum EN da aniqlanayotgan moddadan atigi 0,01% dan kamroq miqdori eritmada

qolganini bildiradi, ya'ni $[M^{n+}]=[A^{n-}] \leq 10^{-4}$ c, bunda c – aniqlanuvchi moddaning boshlang'ich konsentratsiyasi.

Unda eruvchanlik ko'paytmasi K_s° (MA) uchun:

$$K_s^{\circ}(MA) = [M^{n+}][A^{n-}] \leq 10^{-8} c^2$$

Odatda, aniqlanuvchi moddaning boshlang'ich konsentratsiyasi $c \approx 10^{-1} - 10^{-2}$ mol/dm^3 ni tashkil etadi. Bu holda K_s (MA)$<10^{-8}$ bo'ladi.

M_2A va MA_2 tarkibli cho'kmalar uchun:

$$K_s^{\circ} \leq 10^{-4} c(10^{-4} \cdot 2c)^2 = 4 \cdot 10^{-12} c^3 < 4 \cdot 10^{-12},$$

chunki $c \approx 10^{-1} - 10^{-2}$ mol/dm^3.

4) Cho'kma xona haroratida, eritma o'ta to'yingan holatga yetmasdanoq, bir zumda hosil bo'lishi kerak.

6.3. TITRLASHNING CHO'KTIRISH USULILARINING TASNIFI

Cho'ktirish titrimetriyasi usullarining tasnifi faol reagent tabiatiga ko'ra quyidagicha tavsiflanadi: qavs ichida mazkur usulda qo'llanadigan asosiy reagent ko'rsatilgan.

Argentometriya ($AgNO_3$), merkurometriya ($Hg(NO_3)_2$), geksatsianoferratometriya ($K_4[Fe(CN)_6]$, sulfatometriya (H_2SO_4), barimetriya ($BaCl_2$).

Cho'ktirish usulida titrlashni yana boshqa, kamroq tarqalgan, usullari ham ma'lum, masalan, vismutometriya.

Cho'ktirish titrimetriyasida titrant sifatida, odatda, tegishli usulning faol reagentlarining standart eritmalari ishlatiladi.

6.4. CHO'KTIRISH TITRIMETRIYASINING BAJARILISH TURLARI

Titrimetriyani boshqa turlaridagi kabi, cho'ktirish usulida ham bevosita va bilvosita titrlash turlari qo'llanadi.

Masalan, bevosita argentomerik titrlashda, galogenid – ionlarini aniqlash mumkin. Bunday ionlarni saqlagan tahlil eritmasi, cho'ktiruvchi – titran standart eritmasi bilan titrlandi:

$$Ag^{+}+Cl^{-}=AgCl\downarrow$$

Bilvosita cho'ktirish usulida kaliy bromid tarkibidagi bromid – ionlarni aniqlash mumkin. Bunda bromid – ionlarini saqlagan eritmaga $AgNO_3$ standart eritmasidan aniq ammo stexiometrik nisbatdan ortiq miqdorda qo'shiladi. Bromid – ionlari deyarli to'la cho'kadi:

$$\underset{X \quad mo'l}{KBr+AgNO_3} = AgBr\downarrow+KNO_3$$

Kumush nitratning bromid – ionlar bilan reaksiyasidan ortgan qoldig'i ammoniy tiotsionat standart eritmasi bilan titrlanadi:

$$\underset{\text{qoldiq}}{AgNO_3} + NH_4NCS=AgNCS\downarrow+NH_4NO_3$$

6.5. CHO'KTIRISH TITRIMETRIYASINING EGRILARI

Aniqlanuvchi modda (yoki titrant) konsentratsiyasini titrant (yoki aniqlanuvchi modda) eritmasini qo'shilgan hajmiga bog'liqlik grafigi cho'ktirish titrimetriyasining egrisi deyiladi. Ko pincha cho'ktirish titrimetriyasi egrilari pM – V(T) yoki pA – V(T) koordinatalarida tuziladi, bunda pM = –lg[M^{n+}]; pA= –lg[A [illegible] kation yoki

anion konsentratsiyasining ko'rsatkichi; V(T) – qo'shilayotgan titrant hajmi.

Cho'ktirish titrimetriyasi egrilarini tuzayotganda ba'zan qo'shilayotgan titrant hajmi o'rniga. eritmani titrlanish darajasi *f* ham ishlatiladi; cho'ktirish egrisi pM–*f* koordinatlarda ko'rsatiladi.

Cho'ktirish titrimetriyasi egrilarini hisoblash va tuzish.

Natriy xlorid eritmasini (X) titrant-kumush nitrat eritmasi (T) bilan argentometrik titrlash misolida cho'ktirish titrimetriyasi egrisini hisoblash va tuzishni ko'rib chiqamiz:

$$\underset{X}{NaCl} + \underset{T}{AgNO_3} = AgCl\downarrow + NaNO_3$$

Dastlabki shartlar sifatida quyidagilarni qabul qilamiz: boshlang'ich eritma hajmi:

$V(NaCl) = V(X) = 100\ sm^3 = 0{,}1\ dm^3$; uning konsentratsiyasi: $c(NaCl) = c(X) = 0{,}1\ mol/dm^3$; qo'shilayotgan titrant hajmi: $c(AgNO_3) = V(T)$ – o'zgaruvchan kattalik; titrant konsentratsiyasi: $c(AgNO_3) = c(T) = 0{,}1\ mol/dm^3$. Kumush xloridning eruvchanlik ko'paytmasi $K_s^\circ(AgCl) = 1{,}78 \cdot 10^{-10}$; $pK_s^\circ(AgCl) = 9{,}75$ ga teng.

Cho'ktirish titrimetriyasi egrisini tuzishda titrlashni turli lahzalari uchun $pCl = -lg[Cl^-]$ hamda titrlashning boshlang'ich holati uchun $pAg = -lg[Ag^+] = pK_s^\circ(AgCl) - pCl = 9{,}75 - pCl$ qiymatlarini hisoblaymiz.

Tahlil qilinayotgan boshlang'ich eritma uchun pCl ni hisoblash. Ko'rinib turibdiki, boshlang'ich tahlil qilinayotgan eritma uchun:

$$pCl = -lg[Cl^-] = -lg\ 0{,}1 = 1$$

Ekvivalent nuqtagacha pCl ni hisoblash. Titrant qo'shilishi boshlang'idan so'ng ENgacha titrlanayotgan eritmadagi xlorid-ionlarining konsentratsiyasi kamayadi. Cho'kmaning eruvchanligini hisobga olmagan holda:

$$[Cl^-] = [c(X)V(X) - c(T)V(T)]/[V(X) + V(T)]$$

Qo'shilayotgan titrant hajmini bilgan holda va boshlang'ich sharoitlarni hisobga olib, $[Cl^-]$ va $pCl=-lg[Cl^-]$ larni hisoblash mumkin.

Ekvivalent nuqtada pCl ni hisoblash. Nazariy jihatdan EN da barcha xlorid-ionlar titrlanib bo'lgan; kumush xlorid cho'kmasining ekvivalent miqdori hosil bo'lgan va bu cho'kma oz bo'lsada erishi sababli:

$$\underset{\text{cho'kma}}{AgCl} <=> \underset{\text{eritma}}{Ag^+ + Cl^-}$$

xlorid ionlarning muvozanat konsentratsiyasini cho'kmaning eruvchanlik ko'paytmasidan hisoblash mumkin $K_s°(AgCl)=[Ag^+][Cl^-]$. EN da kumush kationlari va xlorid anionlari konsentratsiyasi teng $[Ag^+]=[Cl^-]$ bo'lganligi sababli (AgCl cho'kmasining qisman erishi hisobiga), unda

$$[Cl^-]^2=K_s°(AgCl)$$
$$pCl=-lg[Cl^-]=-lgK_s°(AgCl)/2=pK_s°(AgCl)/2=9,75/2=4,875.$$

Ekvivalent nuqtadan keyin pCl ni hisoblash.

Ekvivalent nuqtadan keyin titrant-kumush nitrat eritmasini – qo'shish natijasida, cho'kma va titrant tarkibiga kiruvchi Ag^+ bir ismli kationlarni ortiqcha miqdori ta'sirida, AgCl cho'kmasining eruvchanligi kamayadi. Natijada xlorid-ionlarining muvozanat konsentratsiyasi kamayadi. AgClning eruvchanlik ko'paytmasi va Ag^+ kationlarining muvozanat konsentratsiyasini bilgan holda pCl qiymatini hisoblash mumkin:

$$K_s°(AgCl)= [Ag^+][Cl^-]$$

$$pK_s°(AgCl)=pAg+pCl$$

$$pCl=pK_s°(AgCl)-pAg=9,75 - pAg$$

Binobarin kumush kationlarining muvozanat konsentratsiyasi pAg qo'shilgan titrant $AgNO_3$ ortiqcha miqdori bilan belgilanadi (cho'kma eruvchanligi hisobga olinmagan holda):

$$[Ag^+] = [c(T)V(T) - c(X)V(X)]/[V(X)+V(T)]$$

Titrantning qo'shilgan hajmini bilgan holda, $[Ag^+]$, pAg va pCl larni aniqlash mumkin.

Hisoblangan natijalar jadvali. Yuqorida keltirilgan formulalar yordamida titrlashning turli lahzalari uchun hisoblangan pCl va pAg qiymatlari 6.1-jadvalida keltirilgan.

6.1-jadval

100 sm^3 0,1 mol/dm^3 NaCl eritmasini 0,1 mol/dm^3 standart $AgNO_3$ eritmasi bilan titrlashning turli lahzalari uchun hisoblangan pCl va pAg qiymatlari

V(T), sm^3	$[Cl^-]$, mol/dm^3	pAg	pCl
0	0	–	1
50	0,0333	8,27	1,48
90	0,00526	7,47	2,28
99	0,0005	6,45	3,30
99,9	0,00005	5,45	4,30
100	$1,33 \cdot 10^{-5}$	4,875	4,875
100,1	$3,57 \cdot 10^{-6}$	4,30	5,45
101	$3,58 \cdot 10^{-7}$	3,30	6,45
110	$3,37 \cdot 10^{-8}$	2,32	7,43
150	$8,90 \cdot 10^{-9}$	1,61	8,14
200	$5,34 \cdot 10^{-9}$	1,48	8,27

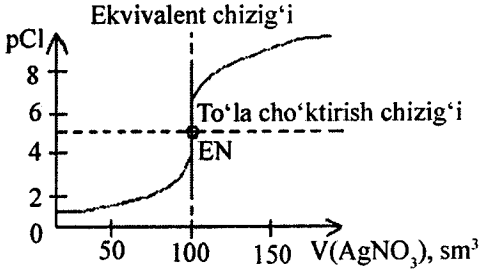
Titrlash egrisi. 6.1-rasmda jadval qiymatlari asosida chizilgan xlorid – ionlarini kumush nitrat eritmasi bilan titrlash egrisi ko'rsatilgan.

Hisoblangan egri chiziq haqiqiy cho'ktirish titrimetriyasi egrisidan (ba'zi soddalashtirishlar, masalan, EN yaqinida cho'kmaning erishi va eritma ion kuchini o'zgarishini hisobga olinmaganlik hisobiga) bir oz farq qiladi.

Lekin bu farq juda kichik bo'lgani uchun hisoblangan titrlash egrisi amaldagi titrlash egrisini to'g'ri aks ettiradi.

Ko'rilgan misolda xlorid ionlarini to'liq cho'kish chizig'i 6.1–rasmdagi EN pCl = 4,875 qiymatiga mos keladi. Titrlashning ΔpCl qiymati taxminan pCl≈3,8 bilan pCl≈6,2 oralig'ida bo'ladi. Shuning uchun TSN ni indikator yordamida aniqlash uchun, rangi ko'rsatilgan oralig'da keskin o'zgaradigan indikator ishlatish lozim.

Boshqa hollardagi cho'ktirish titrimetriyasi egrilari ham xuddi shu tarzda hisoblanadi va chiziladi.



6.1- rasm. **100 sm³ 0,1 mol/dm³ natriy xlorid eritmasini 0,1 mol/dm³ standart kumush nitrat eritmasi bilan titrlashning hisoblangan egrisi.**

Cho'ktirish titrimetriyasi egrisining ΔpGal qiymatiga ta'sir etuvchi omillar

Cho'ktirish titrimetriyasi egrisidagi ΔpGal qanchalik katta bo'lsa, indikator tanlash shuncha oson bo'ladi. Cho'ktirish titrimetriyasi egrisini ΔpGal-titrlanuvchi galoid ioni konsentratsiyasini keskin o'zgarish qiymatiga titrlanayotgan va titrant eritmalarining konsentratsiyalari, titrlash vaqtida hosil bo'layotgan cho'kma eruvchanligi, harorat va eritmaning ion kuchi ta'sir qiladi.

Aniqlanuvchi modda va titrant eritmalarining konsentratsiyalari kamayishi bilan titrlash egrisi ΔpGal qiymati kichrayadi.

Reagentlarning muayyan chegaraviy konsentratsiyasidan kichik bo'lgan eritmalar titrlanganda egridagi sakrama deyarli sezilmaydi va titrlash ma'nosiz bo'ladi.Mo''tadil indikator tanlash imkoni

bo'lmaganda TCN aniqlab bo'lmaydi.Masalan, natriy xlorid 1;0,1 va 0,01 mol/dm^3 boshlang'ich konsentratsiyali eritmalarini xuddi shunday konsentratsiyali kumush nitrat eritmalari bilan titrlaganda titrlash egrisidagi ΔpCl qiymatlari ~4; ~2 va ~ 0,3 pCl birlikga o'zgaradi. Natriy xlorid va kumush nitrat eritmalarining konsentratsiyalari $c \leq 0{,}01$ mol/dm^3 bo'lganda, titrlash egrisida ΔpCl sezilmaydi. Reagentlarning bunday konsentratsiyalarida TSNni indikator bilan aniqlab bo'lmaydi.

Cho'ktirish vaqtida hosil bo'layotgan cho'kma eruvchanligi titrlashdagi ΔpGal qiymatiga juda katta ta'sir qiladi. Cho'kmaning eruvchanligi (eruvchanlik ko'paytmasi) qancha qichik bo'lsa, cho'ktirish titrimetriyasi egrisining ΔpGal shunchalik katta bo'ladi.

Masalan, 0,1 mol/dm^3 KCl, KBr, va KJ eritmalarini shunday konsentratsiyali $AgNO_3$ bilan titrlangandagi titrlash egrilari sakramalarini solishtiraylik. Titrlash natijasida eruvchanligi har xil kumush galogenidlari AgGal (Gal – galogenid-ion) hosil bo'ladi:

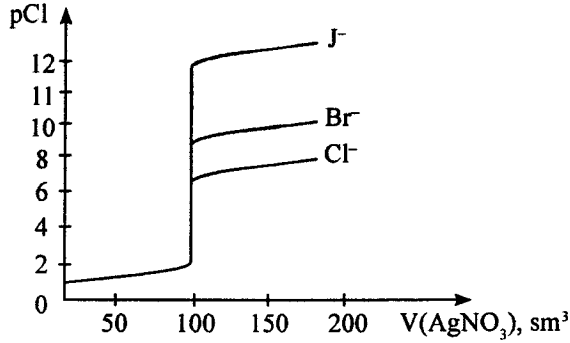
Reaksiya:

	K_s°(AgGal)	EN da pGal	ΔpGal sakrama
$Ag^+ + Cl^- = AgCl\downarrow$	$1{,}78 \cdot 10^{-10}$	4.875	~ 2
$Ag^+ + Br^- = AgBr\downarrow$	$5{,}3 \cdot 10^{-13}$	6.14	~ 4
$Ag^+ + J^- = AgJ\downarrow$	$8{,}3 \cdot 10^{-17}$	8,04	~ 8

Titrlash ΔpGal ning hisoblangan qiymatlari eruvchanligi eng katta bo'lgan kumush xloriddan eruvchanligi kichik AgJ ga qarab ko'payaboradi (6.2- rasm). Cho'kma eruvchanligi harorat ta'sirida keskin o'zgargani sababli titrlash egrisi ΔpGal qiymatiga harorat ham ta'sir qiladi.

Ko'pchilik hollarda harorat ortishi bilan cho'kmaning eruvchanligi ortib boradi, shuning uchun cho'ktirish titrimetriyasi, odatda, uy haroratidan katta bo'lmagan sharoitda olib boriladi.

Eritma ion kuchining o'zgarishi titrlash ΔpGal qiymatiga deyarli ta'sir etmaydi chunki, eritma ion kuchining cho'kma eruvchanligiga ta'siri boshqa omillar ta'siriga nisbatan kichik



6.2- rasm. **0,1 mol/dm³ KCl, KBr va KJ eritmalarini standart 0,1 mol/dm³ kumush nitrat eritmasi bilan titrlash egrilarini solishtirish.**

6.6. CHO'KTIRISH TITRITMETRIYASI USULINING INDIKATORLARI

Cho'ktirish titrimetriyasi usulida EN ni aniqlan uchun 3 xil: cho'ktirish, metalloxrom va adsorbsion indikatorlar ishlatiladi.

Cho'ktirish indikatorlari – EN yoki uning yaqinida eritmadan cho'kma holida ajraluvchi indikatorlar. Cho'ktirish indikatorlarining turlari ko'p emas.

Cho'ktirish indikatorlarining namunasi sifatida K_2CrO_4 kaliy xromatni keltirish mumkin. Bu indikator Mor tomonidan xlorid-ionlarini kumush nitrat bilan argentometrik titrlash uchun tavsiya etilgan.

Aniqlanuvchi xlorid ionlari saqlagan, boshlang'ich tahlil etiluvchi eritmaga oz miqdorda (bir necha tomchi) kaliy xromat suvli eritmasidan qo'shib kumush nitrat eritmasi bilan titrlanadi.

Titrlash jarayonida avval kam eruvchan kumush xlorid oq cho'kmasi hosil bo'ladi:

$$Ag^+ + Cl^- = AgCl\downarrow$$

Kumush xromatga nisbatan kumush xlorid eruvchanligi kamroq,

shuning uchun xlorid-ionlari tugamaguncha kumush xromat hosil bo'lmaydi. Nazariy jihatdan EN da xlorid-ionlarining barchasi titrlanib bo'ladi. Titrant – kumush nitrat eritmasining dastlabki ortiqcha tomchisi EN da kumush xromat, qizg'ish, cho'kmasini hosil bo'lishiga olib keladi:

$$2Ag^{+} + CrO_4^{2-} = Ag_2CrO_4\downarrow$$

Qizil g'ishtrang cho'kma hosil bo'lishi bilan titrlash tugatiladi.

Aniqlash pH = 6,5–10,3 da olib boriladi, chunki kuchli kislotali (pH<6,5) sharoitda kumush xromat cho'kmasi dixromat-ioni hosil qilib erib ketadi:

$$2AgCrO_4 + 2H^{+} = 4Ag^{+} + Cr_2O_7^{2-} + H_2O$$

Kuchli ishqoriy sharoitda (pH>10,3) argentometrik titrlash usuli qo'llanilmaydi, chunki bunday sharoitda kumush tuzlari Ag_2O kumush oksidining jigarrang cho'kmasini hosil qiladi:

$$2Ag^{+} + 2OH^{-} = 2AgOH\downarrow = Ag_2O + H_2O$$

Eritmaning kerakli (pH) sharoiti natriy gidrokarbonat $NaHCO_3$ qo'shish bilan ta'minlangan eritmadagi xromat-ionlarning konsentratsiyasi ~0,005 mol/dm^3 ni tashkil etish kerak.

Xromat – ionlarining kattaroq konsentratsiyasida xromat anionini o'ziga xos sariq rangi hosil bo'layotgan qizil rangli kumush xromat cho'kmasini aniqlashga xalaqit qiladi.

Xromat-ionlarining kichikroq konsentratsiyasida kumush xromat cho'kmasini hosil qilish uchun titrant-kumush nitrat eritmasining bir oz ko'proq miqdori sarf bo'ladi. Bu esa cho'ktirish titrimetriyasi usulining xatoligi ko'payishiga olib keladi. Odatda, K_2CrO_4 5% suvli eritmasini tayyorlash va tahlil uslubining talablari bo'yicha undan ma'lum miqdor olish tavsiya etiladi.

Cho'ktirish titrimetriyasining EN yaqinida titrant bilan rangli kompleks hosil qiluvchi indikatorlar metalloxrom indikatorlar deb ataladi.

Metalloxrom indikatorlarning biri – temir III tuzi kumush Ag^+ kationlarini tiotsianatometrik, galogenidlarni argentometrik (qoldiqni titrlash usuli) aniqlash uchun Folgard tomonidan taklif qilingan. Odatda, temir (III) tuzi sifatida temirammoniyli achchiq tosh $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ ishlatiladi.

Masalan, kumush Ag^+ kationlarini tiotsianat-ioni NCS^- saqlagan eritma bilan bevosita aniqlashni ko'rib chiqaylik. Tarkibida kumush kationlari bo'lgan tahlil eritmasiga oz miqdorda indikator – temir (III) tuzi eritmasidan qo'shiladi. Titrlash jarayonida

$$Ag^+ + NCS^- = AgNCS\downarrow$$

reaksiyasi sodir bo'ladi.

Nazariy jihatdan EN da kumush kationlarining barchasi titrlanib bo'ladi. EN dan keyin titrantning ortiqcha birinchi tomchisi qizil rangli temir (III) tiotsianat komplekslarining hosil bo'lishiga olib keladi:

$$Fe^{3+} + nNCS^- = [Fe(NCS)n]^{3-n}$$
qizil

Eritma qizaradi. Eritmada qizil rang, temir (III) kompleksining konsentratsiyasi $c \geq 6{,}4 \cdot 10^{-6}$ mol/dm^3 dayoq ko'rinadi, ya'ni indikator tiotsianat – ionlariga nisbatan juda sezgir.

Tiotsianat – ionlari birinchi navbatda kam eruvchan AgNCS ga bog'langani sababli, EN gacha temir (III) tiotsianat qizil rangli komplekslari hosil bo'lmaydi.

Temir (III) tuzlari gidrolizining oldini olish maqsadida titrlash kislotali ($pH \leq 1$) sharoitda olib boriladi, chunki gidroliz mahsulotining qizg'ish rangi EN ni aniqlashda xalaqit beradi.

Odatda $[Fe^{3+}] \approx 0{,}015$ mol/dm^3 konsentratsiyali eritmalar ishlatiladi. Temir (III) ning katta konsentratsiyalarida temir (III) akvakomplekslarining o'ziga xos sarg'ish-jigarrang rangi sezilib ENni aniqlashda qiyinchilik tug'diradi.

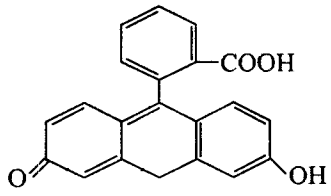
Sof indikator – temirammoniyli achchiqtosh $NH_4Fe(SO_4)_2 \times$

$\times 12H_2O$ – suvda eriydigan, etanolda erimaydigan och-binafsha rangli kristall.

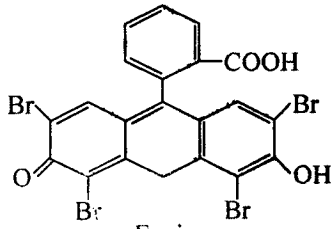
Indikator eritmasini tayyorlash uchun 30 g temirammoniyli achchiqtoshni 100 sm^3 suvda eritiladi va (temir (III) gidrolizining oldini olish maqsadida) suyultirilgan nitrat kislotadan eritmaning boshlang'ich jigarrang rangi sarg'ish – yashil rangga o'tguncha qo'shiladi.

Adsorbsion indikatorlar – cho'ktirish titrimetriyasi jarayonida cho'kma bilan EN yoki uning yaqinida adsorbsiyalanishi yoki desorbsiyalanishi natijasida o'z rangini o'zgartiradigan indikatorlar. Ular – kislota yoki asos xossali kuchsiz protolitlardir.

Tipik adsorbsion indikatorlar – fluoressein va eozin (tetrabrom fluoressein):



Fluoressein



Eozin

Bu ikki indikator EN dan keyin, cho'kma sirtida adsorbsiyalanadi va o'z rangini quyidagicha o'zgartiradi:

Indikator	**Eritmadagi rangi**	**Cho'kma sirtidagi rangi**
Fluoressein	sarg'ish-yashil	pushti
Eozin	sarg'ish-qizil	qizg'ish-binafsha

Fluoressein – sarg'ish – qizil kukun bo'lib, spirt va ishqor eritmalarida eriydi. Amaliyotda 0,1 – 0,2% spirtli eritmasidan foydalaniladi.

Cl^-, Br^-, J^-, SCN^- larni argentometrik aniqlashda qo'llaniladi.

Eozin ko'pincha natriyli tuzi – natriy eozinat – ko'rinishda ishlatiladi. Natriy eozinat – suvda yaxshi eruvchan qizil rangli kukun. Amaliyotda natriy eozinat 0,5 % suvli eritmasi yoki 60–70% spirtdagi 0,1 % li eozin eritmasi ishlatiladi.

Mazkur indikator Br^-, J^-, SCN^- larni argentometrik aniqlashda qo'llaniladi.

Fluoressein va eozindan tashqari adsorbsion indikatorlar sifatida alizarin qizil (SCN^-, $[Fe(CN)_6]^{4-}$ larni aniqlashda), bromkrezol ko'ki (Cl^-), bromfenol ko'ki (Cl^-, Br^-, J^-, SCN^-) difenilkarbazid (Cl^-, Br^-) difenilkarbazon (Cl^-), 3, 6 – dixlorfluoressein (Cl^-, Br^-, J^-, SCN^-), kongo qizil (Cl^-, Br^-, J^-), rodamin J (Cl^-, Br^-), sulfofluoressein (Cl^-, Br^-, J^-, SCN^-), metil sariq (Cl^-, Br^-, J^-), tartrazin (Cl^-, Br^-, J^-, SCN^-), tropeolin OO (Cl^-), fenosafranin (Cl^-, Br^-), fuksin (Cl^-, Br^-, J^-, SCN^-), eritrozin B (MoO_4^{2-}) va boshqalar ishlatiladi.

Adsorbsion indikatorlar rangining o'zgarish mexanizmi. Keltirilgan adsorbsion indikatorlarni etirof etilgan rang o'zgartish mexanizmini natriy xlorid eritmasini kumush nitrat eritmasi bilan kuchsiz kislota xossasiga ega bo'lgan adsorbsion indikator fluoressein ishtirokida argentometrik titrlash misolida ko'rib chiqamiz. Indikator molekulasini qisqacha HJnd deb belgilaylik.

Titrlash jarayonida kumush xlorid oq cho'kmasi hosil bo'ladi:

$$Ag^+ + Cl^- = AgCl\downarrow$$
$$T \quad X$$

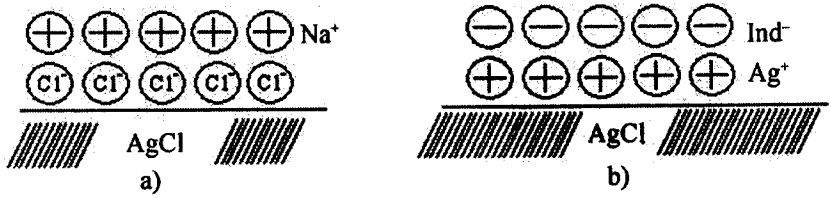
Indikator quyidagi sxema bo'yicha dissotsilanadi:

$$HJnd = H^+ + Jnd^-$$

EN gacha eritmada titrlanmay qolgan xlorid-ionlari mavjud. Bu ionlar AgCl cho'kmasi sirtida adsorbsiyalanadi, chunki cho'kma birinchi navbatda eritmadan o'z tarkibiga kiradigan ionlarni adsorbsiyalaydi. Xlorid – ionlarning adsorbsiyasi natijasida AgCl cho'kmaning sirti manfiy zaryadlangan bo'ladi. Cho'kma sirtidagi manfiy zaryad indikatorning ham manfiy zaryadlangan Jnd^- anionlarini adsorbsiyasiga xalaqit qiladi va ular eritmada qoladi. Eritmadagi Na^+, H_3O^+ kationlar esa manfiy zaryadlangan cho'kma sirti atrofidagi diffuziya qatlamida mavjud bo'ladi.

Cho'kma sirtida hosil bo'lgan ionlar qatlamini ramziy tuzilishi 6.3-a rasmda keltirilgan.

Eritmadagi indikator sarg'ish – yashil rangda bo'lib oq cho'kma ham eritmaning rangi hisobiga sariq rangli bo'lib ko'rinadi.



6.3-rasm. **AgCl cho'kmasining sirtidagi ionlar qatlamining EN gacha (a) va EN dan keyin (b) ramziy ko'rinishi.**

ENga etganda, amalda barcha xlorid-ionlar titrlanib cho'kmaga tushganda, titrant $AgNO_3$ eritmasining keyingi qo'shilishi natijasida eritmada ortiqcha kumush kationlari Ag^+ paydo bo'ladi.

Eritmadagi mavjud ionlarga nisbatan birinchi navbatda cho'kma sirtiga shu kationlar adsorbsiyalanadi, chunki cho'kma eng avallo o'zining tarkibiga kirgan ionlarni adsorbsiyalaydi.

AgCl cho'kma sirtida kumush kationlarining adsorbsiyalanishi uning sirtida musbat zaryadning hosil bo'lishiga olib keladi. Natijada bunday sirtga manfiy zaryadlangan Ind^- indikator anionlari adsorbsiyalana boshlaydi (6.3- b rasm).

Cho'kma sirtida indikator anionlarini kumush kationlari bilan adsorbsiyasi natijasida qizg'ish-pushti rangli adsorbsion kompleks hosil bo'ladi. Natijada, EN dan keyin AgCl cho'kmasining rangi sariqdan qizg'ish – pushtiga o'zgaradi. Taxmin qilinishicha adsorbsion kompleks hosil bo'lganda kumush kationlarining kuchli qutblantiruvchi ta'siri natijasida, AgCl cho'kmasining sirtiga adsorbsiyalangan indikatorning elektron tuzilishi deformatsiyaga uchraydi va indikator o'z rangini o'zgartiradi.

Adsorbsion indikatorlarni ishlatish sharoitlari. Adsorbsion indikatorlarni ishlatilganda quyidagi shartlar bajarilishi shart.

1) Reaksiyaga kirishadigan eritmalarning konsentratsiyalari. Cho'kma sirtiga EN da adsorbsiyalanadigan indikator rangini yaqqol o'zgarishi cho'kma sirtining hajmiga bog'liq.

Cho'kmaning koagulatsiyasi sirtning qisqarishiga olib keladi. Shuning uchun cho'kma zarralarini yiriklashtiruvchi koagulatsiyaning oldini olish maqsadida titrlash, reagent eritmalarining yuqori konsentratsiyasida va eritma ion kuchining katta qiymatida olib borilmaslik lozim.

Bundan tashqari, katta konsentratsiyada cho'kma sirtida turli xil ionlarning adsorbsiyasi avj olib, o'z navbatida indikator anionlarini siqib chiqaradi va natijada adsorbsiyalangan indikator anionlarining soni, binobarin, indikator adsorbsion komplekslarining konsentratsiyasi ham kamayadi va cho'kma sirtidagi indikator rangining yorqinligi kamayadi.

2) Eritmaning kislotalik muhiti. Fluoressein adsorbsion indikator qo'llanadigan muhitning me'yoriy pH oralig'i 6,5 dan 10,3 gacha bo'lishi kerak. Fluoressein – kuchsiz kislota (pKa≈8). Eritmaning pH past (-6,5 dan) qiymatlarida fluoresseinning kislotalik dissotsiatsiyasi pasayadi, eritmadagi Jnd^- anionlar konsentratsiyasi kamayadi. Ishqoriy eritmalarda esa (pH>10,3 bo'lganda) Ag_2O kumush oksidining qora cho'kmasi hosil bo'ladi. Eozinni adsorbsion indikator sifatida 2≤pH≤10,3 oralig'ida ishlatish mumkin.

3) Indikatorlarning adsorbsion qobiliyatini hisobga olish. Ko'rinib turibdiki, indikator cho'kma sirtiga aniqlanuvchi ionlardan oldin adsorbsiyalanishi mumkin emas, chunki bu holda eritma oxirigacha titrlanmay qoladi. Masalan, eozinni Br^-, J^- va NCS^- anionlarni aniqlashda qo'llash mumkin. Lekin xlorid – ionlarini aniqlashda ishlatib bo'lmaydi, chunki AgCl cho'kmasi eozin anionlarini EN dan oldinroq adsorbsiyalaydi.

Argentometrik titrlashda pH=7 teng holda AgCl cho'kmasining sirtiga anionlarni adsorbsiyalanish qobiliyati quyidagi tartibda kamayaboradi:

J^-, CN^-> SCN^-> Br^-> eozin anioni > Cl^-, dixlorfluoressein anioni > CH_3COO^-> fluoressein anioni >NO^-_3, ClO^-_4.

Bu qatordagi har bir anion o'zidan keyingi (o'ng tomondagi)

aniondan kuchliroq adsorbsiyalanadi. Bu qator asosida aytish mumkinki, eozin ishtirokida J^-, CN^-, SCN^-, Br^- anionlarni argentometrik aniqlash mumkin, lekin Cl^- ni aniqlab bo'lmaydi: fluoressein ishtirokida barcha, beshta, anionni aniqlash mumkin.

4) Titrlash tezligi. Indikator adsorbsiyasi – qaytar jarayon, u muayyan vaqt oralig'ida sodir bo'ladi. Shuning uchun EN yaqinida *titrlashni sekin olib borish kerak.*

5) Adsorbsion indikatorlar ishtirokidagi titrlash tarqoq nurda olib boriladi, chunki cho'kmaning katta sirtida yorug'ga sezgir kumush kationlari va indikator anionlarini mavjudligi kumush birikmalarining fotokimyoviy parchalanishini tezlatadi.

6.7. ARGENTOMETRIYA

Usulning mohiyati. *Argentometriya yoki argentometrik titrlash* – cho'ktirish titrimetriyasi usuli bo'lib, cho'ktiruvchi reagent sifatida kumush nitrat $AgNO_3$ standart eritmasini ishlatishga asoslangan. Usul cho'ktirish reaksiyalariga asoslangan:

$$X^- + Ag^+ = AgX\downarrow$$

bunda $X^- = Cl^-$, Br^-, J^-, CN^-, NCS^- va boshqalar.

Titrlash, odatda, indikatorlar ishtirokida olib boriladi.

Usulning titranti. Asosiy titrant sifatida $AgNO_3$ ning, odatda, 0,1 va 0,05 mol/dm^3 konsentratsiyali standart eritmasi ishlatiladi. Kumush nitrat suvli eritmada beqaror bo'ladi, chunki kumush (I) kationlari suvdagi organik moddalarni oksidlaydi va yorug'lik ta'sirida fotokimyoviy parchalanadi. Shuning uchun avval kumush nitrat eritmasi taqribiy konsentratsiyada tayyorlanadi, so'ngra indikator – K_2CrO_4 kaliy xromat ishtirokida natriy xlorid standart eritmasi bilan standartlanadi.

0,1 mol/dm^3 kumush nitrat eritmasini tayyorlash uchun 1000 sm^3 o'lchov kolbasida 17 g kristallik $AgNO_3$ suvda eritiladi va belgisigacha suv bilan suyultiriladi. Kumush nitrat eritmasini natriy xlorid bo'yicha standartlash quyidagicha olib boriladi. Ikki marta suvdan qayta

kristallangan va 250–300°C da biroz qizdirilgan kristallik natriy xloridning 0,15 g aniq tortimi 50 sm^3 suvda eritiladi. Tayyor bo'lgan eritmani yuqorida ko'rsatilgandek tayyorlangan kumush nitrat eritmasi bilan, indikator – K_2CrO_4 eritmasi ishtirokida, qizil rangli kumush xromat cho'kmasi hosil bo'lguncha titrlanadi.

Standartlangan kumush nitrat eritmasi qorong'i joyda, qopqoqli qora rangdagi idishlarda saqlanadi.

Kumush nitratning 0,05 mol/sm^3 eritmasini tayyorlash uchun 200 sm^3 o'lchov kolbasiga 100 sm^3 0,1 mol/dm^3 yuqoridagidek tayyorlangan kumush nitrat eritmasi solinadi va suv bilan belgisigacha suyultiriladi. So'ngra tayyorlangan eritmani natriy xlorid bo'yicha indikator – kaliy xromat ishtirokida, quyidagicha standartlanadi. Yuqorida ko'rsatilgandek tozalangan va quritilgan natriy xloridning 0,08 g (aniq tortim) 50 sm^3 suvda eritiladi va tayyorlangan eritma, indikator K_2CrO_4 eritmasi ishtirokida, kumush xromat qizil cho'kmasi hosil bo'lguncha titrlanadi. Standartlangan 0,05 mol/sm^3 kumush nitrat eritmasi yorug'dan saqlangan joyda qora shisha idishlarda saqlanadi.

Mazkur usulda standartlangan kumush nitrat eritmasining konsentratsiyasi va titri odatdagidek hisoblanadi. Kumush nitrat va natriy xloridlarning ekvivalentlik omili birga teng bo'ladi:

$$n(AgNO_3) = n\,(NaCl),$$
$$c(AgNO_3)V(AgNO_3) = c(NaCl)\,V(NaCl),$$
$$c(AgNO_3) = c(NaCl)\,V(NaCl)/V\,(AgNO_3),$$
$$T(AgNO_3) = c(AgNO_3)\,M(AgNO_3)/1000.$$

Bundagi hamma belgilar – odatdagidek

Argentometriya turlari. Titrlashni olib borish va qo'llanadigan indikator xiliga qarab to'rtta argentometrik titrlash turlari mavjud. Ular Gey Lyussak, Mor, Fayans-Fisher-Xodakov va Folgard usullaridir.

Gey Lyussak usuli (1832-y) – galogenid-ionlarini kumush nitrat standart eritmasi bilan indikatorsiz, bevosita titrlash. TSN, vizual, ya'ni kumushni cho'kmaga tushishi yakunlangan va eritmani tiniqlashgan lahzasi asosida aniqlanadi. Usul juda aniq natijalarni beradi; galogenid

va kumush atom massalarini aniqlashda ham qo'llanilgan. Yetarli ko'nikma talab qiladi, bajarish uchun nisbatan ko'proq vaqt ketadi. Hozirgi kunda kam ishlatiladi.

Mor usuli (1856- y) – galogenid ionlarini indikator – kaliy xromat ishtirokida kumush nitrat eritmasi bilan bevosita titrlash. Cl^-, Br^- ni aniqlashda qo'llaniladi. Lekin bu usul J^- va NCS^- aniqlashga imkon bermaydi, chunki titrlash vaqtida AgJ va AgNCS cho'kmalari bilan birgalikda kaliy xromatni birgalashib cho'kishi sodir bo'ladi.

Mor usuliga xromat anioni bilan cho'kma hosil qiluvchi Ba^{2+}, Pb^{2+}, Bi^{3+} kationlari hamda kumush kationi bilan cho'kma hosil qiluvchi PO_4^{3-}, AsO_4^{3-}, $C_2O_4^{2-}$ va boshqa ionlar xalaqit qiladi.

Fayans (1923- y) – Fisher-Xodakov (1927- y) usuli – galogenid ionlarini kumush nitrat eritmasi bilan adsorbsion indikatorlar: fluorestsein, eozin va boshqalar ishtirokida bevosita titrlash (yuqoridagiga qarang). Usul xloridlar, bromidlar, yodidlar, sianidlar, tiotsianatlarni aniqlashga imkon beradi.

Folgard usuli (1870- y. atrofida) – NH_4NCS ammoniy tiotsianat yoki kaliy tiotsianat eritmasi bilan indikator - temir (III) tuzlari – (odatda, temirammoniyli achchiqtosh $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$) ishtirokida kumush kationlari yoki ular qoldig'ini titrlash usulidir.

Galogenid – ionlar, CN^-, SCN, S^{2-}, CO_3^{2-}, CrO_4^{2-}, $C_2O_4^{2-}$, AsO_4^{3-} va boshqalarni aniqlashda qo'llaniladi. Folgard usulida tahlilni bajarish uchun aniqlanadigan anionlar saqlangan tahlil eritmasiga suyultirilgan nitrat kislota, stexiometrik miqdorga nisbatan ko'p ammo aniq hajmdagi kumush nitrat standart eritmasi va indikator-temirammoniyli achchiqtosh eritmasidan bir necha tomchi qo'shiladi, aralashtiriladi va reaksiyadan ortib qolgan kumush kationlarini ammoniy yoki kaliy tiotsianat standart eritmasi bilan eritmada pushti rang paydo bo'lguncha (temir (III) tiotsianat kompleksining quyi konsentratsiyali eritmasini rangi) titrlanadi.

Tahlil qilinayotgan eritma konsentratsiyasi va aniqlanayotgan anion bo'yicha titri odatdagidek, bilvosita titrlashdagi kabi hisoblanadi. Folgard usuli bo'yicha xloridlarni aniqlashda titrant – tiotsianat ionlari saqlagan eritmani ko'proq sarf bo'lish ehtimoli bor. Sababi, – AgCl

cho'kmasi va tiotsianat-ionlari orasida kumush tiotsianat hosil bo'lish reaksiyasi qisman ketadi:

$$AgCl(q)+ SCN^- = AgSCN(q)+ Cl^-$$

Ma'lumki, kumush tiotsianat eruvchanligi kumush xlorid eruvchanligidan kichikroq: bu ularning eruvchanlik ko'paytmalari qiymatidan ko'rinib turibdi:

$$K_s°(AgSCN)=1,1\cdot10^{-12} < K_s°(AgCl)=1,78\cdot10^{-10}.$$

Bunday holatni bartaraf etish uchun eritmani cho'kmadan miqdoran, ya'ni to'liq ajratiladi va filtratdagi Ag^+ kationlarini qoldig'i titrlanadi yoki NCS^- ionlari saqlagan titrant qo'shilishdan oldin titrlash kolbasidagi cho'kmali aralashmaga zichligi suvdan katta, suv bilan aralashmaydigan indifferent organik suyuqlik, masalan, nitrobenzol qo'shiladi. Bunday organik suyuqlik cho'kmani eritmadan ajratib turadi.

Folgard usuli titrlashni kuchli kislotali sharoitda olib borishga imkon beradi. Bunday sharoitda aniqlashga, kumush kationlari bilan kam eruvchan tuz hosil qiladigan arsenat va oksalat – ionlari xalaqit qilmaydi. Kislotali eritmalarda kumush arsenati va oksalati hosil bo'lmaydi (chunki ular kislotada eriydi).

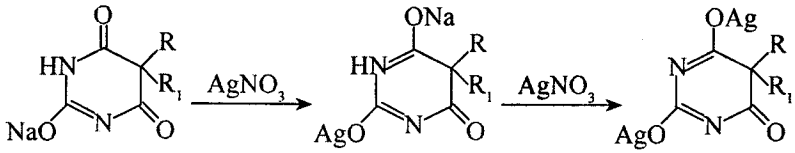
Argentometriyaning qo'llanilishi. Cho'ktirish titrimetriyasi usullari orasida argentometriya – analitik amaliyotda eng ko'p tarqalgan usuldir. U ham organik, ham noorganik moddalar tahlilida ishlatiladi.

Argentometriya NaCl, NaBr, KBr, NaJ, KJ yodning spirtli eritmalari, efedrin xlorid, organik moddalarning galogenli hosilalari (galogenlarni ionogen holga o'tkazgandan so'ng, masalan, ishqor bilan qizdirib) – bromizoval, karbromal, bromkamfora kabi farmatsevtik preparatlarni tahlil qilishda qo'llaniladi.

Argentometriya usulida dioksopirimidin hosilalari – barbituratlar tahlil qilinadi. Tahlil, kumushni birlamchi tuzlarining – suvda erishi,

ikkilamchi tuzlarini esa suvda erimasligiga asoslangan. Kuchsiz ishqoriy sharoitda (Na_2SO_3 ishtirokida) aniqlanadigan preparat saqlovchi eritma kumush nitratning 0,1 mol/dm^3 standart eritmasi bilan loyqa hosil bo'lguncha (chayqatganda yo'qolib ketmasligi kerak) titrlanadi.

Titrlash reaksiyasini quyidagicha ifodalash mumkin:



birlamchi ikkilamchi

Bu yerda R va R_1 organik radikallar. Shunday qilib, TSN indikatorsiz usulda kumush ikkilamchi tuzining cho'kmasi hosil bo'lishi asosida aniqlanadi.

6.8. TIOTSIANATOMETRIYA

Usulning mohiyati. Tiotsianatometriya, yoki tiotsianatometrik titrlash (rodanometriya, rodanometrik titrlash) – titrimetrik analiz usuli bo'lib, aniqlanuvchi modda – odatda, kumush kationlari Ag^+ bilan reaksiyaga kirishadigan reagent sifatida ammoniy tiotsianat NH_4NCS (yoki kaliy tiotsianat KNCS) standart eritmasini qo'llashga asoslangan. Usul kumush saqlagan birikmalarda kumushni. Folgard indikatori – temirammoniyli achchiqtosh $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ ishtirokida, nitrat kislotali (Temir (III) gidrolizining oldini olish uchun, chunki gidroliz rangli mahsulotlari TSN da titrlanayotgan eritma rangini aniqlashda qiyinchilik tug'diradi) sharoitda aniqlashda qo'llanadi.

Usul quyidagi reaksiyaga asoslangan:

$$\underset{X}{Ag^+} + \underset{T}{SCN^-} = AgSCN\downarrow$$

Aniqlanuvchi kumush kationlarini saqlagan tahlil eritmasini ammoniy yoki kaliy tiotsianat eritmasi bilan titrlanganda EN yaqinida qizil rangli temir (III) tiotsionat kompleksi hosil bo'lishi sababli eritma qizil rangga bo'yaladi (yuqoridagi Folgard usuli tavsifiga qarang).

Yuqorida aytib o'tilganidek, tiotsianatometriya kislotali sharoitda bajariladi, chunki temir (III) tiotsianat komplekslari kislotali sharoitda barqaror, titrlash davomida hosil bo'layotgan kumush tiotsianat cho'kmasi esa kislotali sharoitda erimaydi.

Titrlashni kislotali sharoitda, tiotsianat - ioni bilan cho'kma hosil qilmaydigan Ba^{2+}, Pb^{2+}, Bi^{3+} va boshqa kationlar ishtiroida olib borish mumkin.

Usulning titranti. Titrant sifatida ammoniy NH_4NCS yoki kaliy KNCS tiotsianat suvli eritmalari ishlatiladi. Odatda, 0,1 mol/dm^3 konsentratsiyali titrant eritmasi, avval taqribiy konsentratsiyada tayyorlanadi, keyin kumush nitrat-standart eritmasi bo'yicha standartlanadi.

NH_4NCS 7,7 g tortimi 1000 sm^3 hajmli o'lchov kolbada, suvda eritiladi va eritma hajmi belgisigacha suv bilan suyultiriladi.

Tayyorlangan NH_4NCS eritmasini standartlash uchun 25 sm^3 0,1 mol/dm^3 kumush nitrat standart eritmasi, 50 sm^3 suv, 2 sm^3 nitrat kislota va 2 sm^3 indikator – temirammoniyli achchiqtosh – eritmasi aralashtiriladi va eritma rangi sarg'ish-pushti rangga kirguncha NH_4NCS standart eritmasi bilan titrlanadi.

Tiotsianatometriyaning qo'llanilishi. Bu usul kumush saqlagan moddalarda, masalan protargol, kollargol, kumush nitrat kabi farmatsevtik preparatlarda kumushni aniqlashda ishlatiladi.

Ionogen kumush (ya'ni Ag^+ kumush kationlari) saqlamagan preparatlarda, masalan, protargolda, kumush dastlab ionogen holatga eritmani sulfat va nitrat kislotalar bilan isitish orqali o'tkaziladi. So'ngra hosil bo'lgan eritmani Folgard indikatori ishtirokida ammoniy tiotsianat standart eritmasi bilan titrlab kumush kationlari aniqlanadi.

6.9. MERKUROMETRIYA

Usulning mohiyati. Merkurometriya yoki merkurometrik titrlash-titrant sifatida $Hg_2(NO_3)_2$ simob (I) nitrat eritmasini qo'llab, indikatorlar ishtirokida, xloridlar va yodidlarni aniqlashga asoslangan.

Merkurometriya asosida simob (I) xlorid Hg_2Cl_2 va simob (I) yodid Hg_2J_2 larning kam eruvchan cho'kmalarining hosil bo'lish reaksiyalariga asoslangan:

$$2Cl^- + Hg_2^{2+} = Hg_2Cl_2\downarrow \qquad K_s°(Hg_2Cl_2)=1,3+10^{-18}$$
$$2J^- + Hg_2^{2+} = Hg_2J_2\downarrow \qquad K_s°(Hg_2J_2)=4,5\cdot10^{-29}$$

Usulning titranti. Titrant sifatida konsentratsiyasi 0,05 mol/dm^3 (ekvimolar konsentratsiyasi 0,1 mol/dm^3) bo'lgan simob (I) nitrat $Hg_2(NO_3)_2$ ning suvli eritmasi ishlatiladi.

$Hg_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ tortimini 0,2 mol/dm^3 nitrat kislota eritmasida eritib, avval takribiy konsentratsiyali eritma tayyorlanadi.

Simob (I) tuzlarining tarkibida, havoda qisman oksidlanishi hisobiga bir oz simob (II) kationlari bo'lishi tabiiy, shuning uchun, tayyorlangan eritmaga bir oz simob metali solib, bir sutka saqlanadi.

Bunda simob (II) simob (I)ga qaytariladi:

$$Hg^{2+} + Hg = Hg_2^{2+}$$

Tayyorlangan simob (I) nitrat eritmasi indikator ishtirokida natriy xlorid standart eritmasi bilan standartlanadi.

Usulning indikatorlari. Indikatorlar sifatida temir (III) tiotsianat komplekslari yoki difenilkarbazon qo'llaniladi.

Temir (III) tiotsianat komplekslari titrlanayotgan eritmaga ammoniy tiotsianat NH_4NCS va temir (III) nitratlari $Fe(NO_3)_3$ qo'shilganda bevosita eritmani o'zida hosil bo'ladi. Tiotsianatli komplekslar qizil rangga ega, shu sababli tahlil qilinayotgan eritma ham titrlashning oxirigacha qizil rangda bo'ladi. Titrlash davomida, xlorid-ionlari cho'kmaga tushadi:

$$Hg_2^{+}+2Cl^{-}=Hg_2Cl_2\downarrow$$
T X

EN da esa xlorid-ionlarning hammasi titrlanib bo'lgandan so'ng, qo'shilayotgan titrantni $Hg_2(NO_3)_2$ ni birinchi ortiqcha tomchisi temir (III) tiotsianat kompleksini parchalanishiga olib keladi:

$$n/2Hg^{2+}{}_2+[Fe(NCS)n]^{3-n}=n/2Hg_2(NCS)_2\downarrow+Fe^{3+}$$

Reaksiya natijasida kam eruvchan ($K^0{}_2=3\cdot10^{-20}$) simob (I) tiotsianati hosil bo'ladi va eritmaning qizil rangi o'chadi.

Indikator bilan reksiyaga kirishgan titrant miqdorini hisoblash uchun puch tajriba o'tkaziladi.

Difenilkarbazon $(C_6H_5NHNH)_2CO$ – adsorbsion indikator. Titrlanayotgan eritmaga titrlash oxirida qo'shiladi. EN yaqinida indikator cho'kmani ko'k rangga bo'yaydi. Difenilkarbazon – sarg'ish-zarg'aldoq yoki zarg'aldoq rangli, suvda erimaydigan, 95% spirtda isitganda eriydigan kristallik kukun. Amaliyotda qo'llash uchun difenilkarbazonni 95% li spirtda isitish orqali 1%-li eritmasi tayyorlanadi. Eritma qora rangli shisha idishlarda saqlanadi. Indikator eritmasini saqlash muddati tayyorlangan kundan boshlab 15 kun.

Argentometriyaga nisbatan merkurometriyaning afzalliklari va kamchiliklari. Merkurometriya kuchli kislotali eritmalarni titrlashga imkon beradi. Simob (I) xlorid va yodid kumush (I) xlorid va yodidga nisbatan suvda kam erishi sababli merkurometrik cho'ktirish titrimetriyasi egrisining ΔpGal qiymati argentometrik titrlash egrisining ΔpGal qiymatiga nisbatan ancha katta. Simob (I) tuzlari kumush tuzlariga nisbatan arzon. Ammo, simob birikmalari zaharli bo'lgani sababli merkurometriyani qo'llash chegaralangan.

6.10. GEKSATSIANOFERRATOMETRIYA

Usulning mohiyati. Geksatsianoferratometriya yoki geksatsianoferratometrik titrlash – metall kationlarini kaliy geksatsianoferrat

(III) (kaliy ferrotsianid) $K_4[Fe(CN)_6]$ standart eritmasi bilan aniqlash usulidir.

Usul metallarning kam eruvchan ferrotsianidlarni hosil qilishiga asoslangan. Titrlash indikatorlar ishtirokida olib boriladi.

Masalan, rux tuzlarida rux kationlarini Zn^{2+} aniqlash uchun, rux kationlari saqlagan tahlil etiluvchi eritma kaliy geksatsianoferrat (III) standart eritmasi bilan titrlanadi. Bunda quyidagi reaksiya sodir bo'ladi:

$$3Zn^{2+}+2K^{+}+2[Fe(CN)_6]^{4-}=K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2\downarrow$$

Titrlash eritmani sekin aralashtirib turib, oksidlanish-qaytarilish indikatori difenilamin $(C_6H_5)_2NH$ va kaliy ferritsianid $K_3[Fe(CN)_6]$ ishtirokida olib boriladi. EN yaqinida titrlanayotgan eritma rangi ko'k-binafshadan och yashil rangga o'tadi.

Ko'rib chiqilgan misolda difenilamin indikatori va kaliy ferritsianidning ahamiyati quyidagidan iborat.

Tahlil etiluvchi boshlang'ich eritmaga difenilamin – oksidlanish-qaytarilish indikatori va oz miqdorda kaliy ferritsianid $K_3[Fe(CN)_6]$ qo'shilganda, ferritsianid-ionning temir (III) ioni difenilaminni oksidlab, uni ko'k-binafsha rangli shaklga o'tkazadi; binobarin tahlil qilinayotgan eritmada ko'k-binafsha rang hosil bo'ladi. ENga yetganda titrant-kaliy ferrotsianid eritmasining birinchi, ortiqcha qo'shilgan tomchisi $[Fe'''(CN)_6]^{3-}$/ $[Fe''(CN)_6]^{4-}$ redoks-juftining qaytarilgan shakli ferrotsianid-ionlarning konsentratsiyasini shunday qiymatga oshiradiki, hosil bo'lgan oksidlanish-qaytarilish potensiali indikatorning rangli shaklini rangsiz shakliga o'tkazadi. Titrlanayotgan eritma temir birikmalariga xos rangga bo'yaladi. Tashqi samara titrlanayotgan eritmaning rangi ko'k-binafsha rangdan och-yashil (yoki och ko'kimtir-yashil) rangga o'tish bilan belgilanadi.

EN yaqinida titrlash eritmani sekin aralashtirib, olib boriladi, chunki cho'kma tez hosil bo'lganda rux kationlarining cho'kma sirtida adsorbsiyalanib birgalashib cho'kishi TSN xatoligiga sabab bo'ladi.

Usulning titranti. Bevosita titrlashda kaliy ferrotsianid $K_4[Fe(CN)_6]$ standart eritmasi qo'llanadi. Avval titrantni taqribiy konsentratsiyali

eritmasi tayyorlanadi. So'ngra tayyorlangan eritma kaliy permanganat $KMnO_4$ standart eritmasi bilan sulfat kislota ishtirokida quyidagi reaksiya bo'yicha standartlanadi (indikator – metil binafsha).

$$5K_4[Fe(CN)_6]+KMnO_4+4H_2SO_4=5K_3[Fe(CN)_6]+MnSO_4+3K_2SO_4+4H_2O$$

EN yaqinida titrlanayotgan eritma rangi sarg'ish-yashildan qizil-jigarranggacha o'zgaradi. Titrant qora rangli idishda, yorug'dan himoya qilingan joyda saqlanadi.

Titrlash so'nggi nuqtasini aniqlash. Geksatsianoferratometriyada TSN aniqlash uchun quyidagi indikatorlar: Zn^{2+} Mn^{2+} va boshqa ionlarni aniqlashda – difenilamin; Cu^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+}, Fe^{2+}, Ni^{2+} va boshqalar 3.3-dimetilnaftizin – Zn^{2+}, Pb^{2+}, Th^{4+} aniqlashda; – alizarin qizili S; Cd^{2+} aniqlashda – difenilkarbazon va yana bir qator boshqa indikatorlar (metalloxrom indikatorlar, yod-kraxmal qog'ozi) ishlatiladi. Ba'zida TSN aniqlashda indikatorsiz usul ham qo'llanadi. Bunda TSN cho'kma peptizatsiyasining boshlanishiga ko'ra aniqlanadi. Bu usul Zn^{2+} Pb^{2+} Mn^{2+} va boshqalarni aniqlashda qo'llaniladi.

Geksatsianoferratometriyaning qo'llanishi. Bu usulning imkoniyatlari juda keng. Qator kationlarni K^+, NH^{4+}, Ag^+, Cu^{2+}, Ca^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Ga^{3+}, In^{3+}, La^{3+}, Ce^{3+}, Ce^{4+}, Pb^{2+}, Th^4, Mn^{2+}, Ni^{2+} va boshqalarni aniqlash mumkin. Bilvosita usulda ortofosfat-ionlarni PO^{3-}_4 aniqlash mumkin.

6.11. SULFATOMETRIYA

Usulning mohiyati. Sulfatometriya, yoki sulfatometrik titrlash – bariy tuzlaridagi bariy kationlarini Ba^{2+} sulfat kislotani standart eritmasi bilan titrlab aniqlash.

Sulfatometriya bariy kationlarini kam eruvchan ($K_s^\circ = 1{,}08 \cdot 10^{-10}$) bariy sulfat cho'kmasi holida cho'ktirishiga asoslangan:

$$\underset{X}{Ba^{2+}}+\underset{T}{SO_4^{2-}} = BaSO_4\downarrow$$

Titrlashning oxiri indikator vositasida aniqlanadi:

Usulning titrantlari. Titrantlar-sulfat kislota (odatda, 0,05 mol/dm^3 kontsetratsiyali), bariy nitrat, bariy xloridlarning standart eritmalari.

Sulfat kislota eritmasi kislota asos titrlash usulidagi kabi tayyorlanadi va standartlanadi.

Bariy tuzlarining eritmalari sulfat kislota standart eritmasi bilan standartlanadi.

Usulning indikatorlari. Indikatorlar sifatida azobo'yoqlar sinfiga mansub bo'lgan metalloxrom indikatorlardan: nitxromazo (nitroortanil C), ortanil A-qo'llaniladi. Bu indikatorlar (H_2Ind) eritmada pushti rangli, ularning bariy kationlari bilan komplekslari esa binafsha ranglidir.

Tarkibida bariy kationlari bo'lgan eritma sulfat kislota eritmasi bilan titrlanganda, eritmadagi bariy ionlarini indikator bilan hosil qilgan binafsha rangli komplekslari EN yaqinida titrant sulfat kislota ta'sirida parchalanib pushti rangga o'tadi:

$$\underset{\text{binafsha}}{BaInd} + H_2SO_4 = BaSO_4\downarrow + \underset{\text{pushti}}{H_2Ind}$$

Titrlashni bajarish uslublari. Bariy kationlari, ushbu kationlarni saqlagan tahlil qilinayotgan eritmani indikatorlar ishtirokida sulfat kislotaning standart eritmasi bilan bevosita titrlab aniqlanadi. Sulfat kislota va sulfatlarni bariy tuzlarining standart eritmasi bilan eritmaning pushti rangi binafsha rangga o'tguncha titrlab aniqlash mumkin. Bu usul bariymetriya deyiladi.

Usulning afzalliklari. Bariy va sulfatlarni titrimetrik aniqlash usuli ko'p vaqt va mehnat talab qiladigan gravimetrik usulga nisbatan tezkor va soddaligi bilan ajralib turadi.

6.12. CHO'KTIRISH USULIDA TITRLASHNING INDIKATOR XATOLARI

Cho'ktirish usulining tizimli xatolari, birinchidan, aniqlanuvchi ionlarning titrant bilan hosil qiladigan cho'kmasining eruvchanligidan kelib chiqadi. Buning natijasida aniqlanuvchi ionlarning muayyan miqdori eritmada qolib ketadi; ikkinchidan, TSN da cho'ktiruvchi-titrantni bir oz ortiqcha miqdori mavjudligi hisobiga (eritma bir oz o'ta titrlangan bo'ladi, chunki titrantning muayyan miqdori EN da indikator bilan reaksiyaga kirishadi) kelib chiqgan indikator xatosi bilan bog'liq EN dagi cho'kma eruvchanligiga bog'liq xatolikni, cho'kmaning EKni bilgan holda hisobga olish mumkin. 6.2- bo'limda aytib o'tilganidek titrlashning cho'ktirish usullarida faqat aniqlanuvchi ionlar EN da cho'kmaga o'tishi 99,99% kam bo'lmagan, ya'ni cho'kmaning eruvchanligiga bog'liq bo'lgan titrlash xatosi 0,01%dan oshmaydigan reaksiyalar qo'llanadi.

Titrantning indikator bilan reaksiyasiga sarflangan miqdorini bilish uchun amalda puch tajriba o'tkaziladi. Buning uchun tahlil eritmasiga teng hajmdagi, aniqlanuvchi ion saqlamagan, ayni miqdordagi indikator va inert modda, masalan kalsiy karbonat, suspenziyasi (cho'kmaga o'xshatish uchun) saqlagan aralashmani titrlash uchun sarf bo'lgan titrant hajmi aniqlanadi.

Cho'ktirish titrimetriyasida indikator xatosi miqdorini aniqlash uslubini ko'rib chiqamiz. *n*-aniqlanuvchi ionlarni EN da titrlashga sarf bo'lgan titrant miqdori, Δn – TSN dagi titrantning stexiometrik miqdorga nisbatan ortiqcha miqdori bo'lsin. Cho'ktirish titrimetriyasini indikator nisbiy xatosi X foiz ifodasi quyidagicha:

$$X = \Delta n \cdot 100/n$$

Shunday qilib, cho'ktirish titrimetriyasi indikator xatosi X stexiometrik miqdordan ortiqcha sarflangan titrant ulushining foiz qiymatidir.

Ko'rinib turibdiki,

$$\Delta n = c(T)[V(X) + V(T)]$$

bunda c(T) – TSNda titrant faol moddasining titrlanayotgan eritmadagi konsentratsiyasi, V(X) – tahlil etiluvchi eritmaning boshlang'ich hajmi, V(T) – qo'shilgan titrantning umumiy hajmi.

Hisoblarda qo'shilayotgan titrantning EN va TSNdagi hajmi bir xil va V(T)ga teng deb qabul qilamiz. Ayni holda bunday soddalashtirish hisoblarda sezilarli xatoga olib kelmaydi, chunki titrantni EN va TSNlaridagi hajmlari ko'p farq qilmaydi. Unda

$$n = c'(T)V(T)$$

bunda c(T) – titrantning boshlang'ich eritmasining konsentratsiyasi.

X ni hisoblash uchun yakuniy (6.1.) formulasini hosil qilamiz:

$$X = c(T)[V(X) + V(T)] \cdot 100\%/c'(T)V(T) \qquad (6.1)$$

TSNdagi titrant faol moddasining konsentratsiyasi c(T) ni indikator tabiati va muayyan konsentratsiyasi asosida hisoblash mumkin.

Cho'ktirish indikatori misolida c(T) indikatorni titrant bilan hosil qilgan cho'kmasining eruvchanlik ko'paytmasi qiymati asosida hisoblanadi, chunki bunday cho'kma ion ko'paytma eruvchanlik ko'paytmasidan katta bo'lganda hosil bo'ladi. Misol uchun, Mor usulida argentometrik titrlanayotgan eritmaga indikator kaliy xromat K_2CrO_4 qo'shiladi va u EN dan keyin titrant aktiv moddasi-kumush nitrat $AgNO_3$ bilan kumush xromal Ag_2CrO_4 qizil cho'kmasini hosil qiladi. TSN da mo'l olingan titrant faol moddasi $[Ag^+]$ konsentratsiyasini kumush xromat eruvchanlik ko'paytmasi qiymatidan hisoblash mumkin:

$$K^0_2(Ag_2CrO)=[Ag^+]^2[CrO^{2-}_4]=1{,}1\cdot10^{12},$$
$$[Ag^+] = (1{,}1\cdot10^{-12}/[CrO^{2-}_4])^{1/2}$$

Titrlanayotgan eritmadagi xromat-ionlarning konsentratsiyasini bilgan holda $[Ag^+]$ konsentratsiyasini hisoblash mumkin va uni c(T)

ga teng qiymatini (6.1) formulaga qo'yib, cho'ktirish titrimetriyasi indikator nisbiy xatosini hisoblash mumkin.

Ko'rib chiqilgan misoldan ko'rinib turibdiki, TSNdagi xromat-ionlarning konsentratsiyasi qancha ko'p bo'lsa, kumush $[Ag^+]$ kationlarining konsentratsiyasi shuncha kichik bo'ladi va indikator nisbiy xatosining X qiymati kamayadi.

Ammo indikator konsentratsiyasini me'yoridan oshirish mumkin emas, chunki xromat-ionlarining intensiv sariq rangi kumush xromat qizil cho'kmasi hosil bo'lish boshlang'ich nuqtasini aniqlashga xalaqit qiladi.

6.13. VI BOBGA DOIR MISOLLAR VA MASALALAR

6.13.1. Misollar

1. Yodid ionlarini merkurometrik cho'ktirish usulida aniqlash uchun simob (I) nitratning $Hg_2(NO_3)_2$ ekvivalent molar massasini hisoblang.

Yechilishi: Yodid ionlarini merkurometrik titrlashda simob (1) yodid cho'kmasi hosil bo'ladi:

$$H_2^{2+}2I^- = Hg_2I_2\downarrow$$

Reaksiya stexiometriyasiga asosan simob (I) Hg_2^{2+} ning ekvivalent omili 1/2 ga teng. Demak, ushbu reaksiyadagi simob (1) nitratning ekvivalent molar massasi:

$$M[1/2Hg_2(NO_3)_2] = M[Hg_2(NO_3)_2]/2 = 525,19/2 = 262,595$$

ga teng.

2. V=1 dm^3, kaliy ferrotsianid eritmasida $m = 3,6835$ g $K_4[Fe(CN)_6]$ mavjud. Eritma titrant sifatida ruxni $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ shaklida geksatsianoferratometrik cho'ktirish usulida aniqlashda ishlatiladi. Titrlash reaksiyasi quyidagicha:

$$3Zn^{2+}+2K^{+} + 2[Fe(CN)_6]^{4-} = K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2\downarrow$$

Titrant eritmasining molar konsentratsiyasi, ekvivalent molar konsentratsiyasi, titri va rux kationi bo'yicha titrimetrik omilni hisoblansin.

Yechilishi.

1) Eritmani molar konsentratsiyasi c ni hisoblaymiz:

$$c=m/MV=3,6835/368,35 \cdot 1=0,0100 \text{ mol/dm}^3,$$

bunda M=368,35 g/mol – suvsiz kaliy ferrotsianidning molar massasi.

2) Eritmaning ekvivalent molar konsentratsiyasi c_1 ni hisoblaymiz. Reaksiya tenglamasiga asosan kaliy ferrotsianidning ekvivalent omili f=2/3.

Demak:

$$c_1=m/M(2/3) \cdot V,$$

bunda M (2/3) kaliy ferrotsianid ekvivalent molar massasi, (M(2/3)=245,5666 g/mol).

Unda,

$$c_1=3,6835/245,5666 \cdot 1=0,0150 \text{ mol/dm}^3$$

3) Eritma titrini T hisoblaymiz:

$$T = cM \cdot 10^{-3} = 0,1 \cdot 368,35 \cdot 10^{-3} = 0,036835 \text{ g/sm}^3$$

4) Rux kationlari bo'yicha titrimetrik omilni hisoblaymiz. Reaksiya tenglamasiga asosan ruh kationlari uchun ekvivalentlik omili 3/2.

Demak,

$$t\{K_4[Fe(CN)_6]/[Zn^{2+}]\}=c_1M(3/2Zn) \cdot 10^{-3}= \\ = 0,0150 \cdot 98,085 \cdot 10^{-3}=0,001471 \text{ g/sm}^3$$

3. 20 ml natriy xlorid eritmasini 0,0500 mol/dm^3 kumush nitrat standart eritmasi bilan $1 \cdot 10^{-3}$ mol/dm^3 konsentratsiyali kaliy xromat indikatori ishtirokida cho'ktirish titrimetriyasining indikator xatosini hisoblang. Kumush xromat eruvchanlik qo'paytmasi EK = $1,1 \cdot 10^{-12}$.

Yechilishi. Titrlash jarayonida quyidagi reaksiya kechib o'tadi:

$$NaCl + AgNO_3 = AgCl\downarrow + NaNO_3$$

Xlorid-ionlarining hammasi reaksiyaga kirishib bo'lgandan keyin, titrantning ortiqcha tomchisi indikator kaliy xromat bilan kumush xromat – qizil cho'kmasini hosil qiladi:

$$K_2CrO_4+2AgNO_3=Ag_2GrO_4\downarrow+2KNO_3$$

Shu lahzada titrlash tugatiladi.

Cho'ktirish titrimetriyasining nisbiy xatoligi X bu holda TSN da titrantning stexiometrik nisbatdan ortiqcha miqdori Δn bilan belgilanadi:

$$X=\Delta n\cdot 100/n,\%.$$

Ko'rinib turibdiki,

$$n=c(AgNO_3)V(AgNO_3)=0,05\cdot 0,02=0,0010 \text{ mol/dm}^3.$$

Titrantning TSN da sarf bo'lgan hajmi uning EN dagi hajmiga teng deb olinsa:

$$\Delta n=c[V(NaCl+V(AgNO_3)]=c(0,20+0,20)=0,040c \text{ mol}.$$

Bunda c – TSN da titrant kumush nitrat konsentratsiyasi, u kumush kationlari konsentratsiyasiga teng va kumush xromat eruvchanlik ko'paytmasidan topamiz:

$$Ks(Ag_2CrO_4)=[Ag^+]^2[CrO_4^{2-}]=c^2[CrO_4^{2-}]=1,1\cdot 10^{-12}$$
$$c=(1,1\cdot 10^{-12}/[CrO_4^{2-}])^{1/2}.$$

Xromat-ionlar konsentratsiyasi kaliy xromat konsentratsiyasiga teng:

$$[CrO_4^{2-}]=10^{-3} \text{ mol/l}$$

Demak,

$$c=(1,1\cdot10^{-12}/10^{-3})=3,32\cdot10^{-5}\ mol/dm^3.$$

Endi indikator xatosi X ni hisoblaymiz:

$$X=0,040\cdot3.32\cdot10^{-5}\cdot100/0,001=0,13\%.$$

Shunday qilib, titrantning stexiometrik miqdoriga nisbatan ko'proq sarf bo'lishi, ya'ni indikator xatosi 0,13 % ga teng.

6.13.2. Masalalar

1. Agar reaksiya natijasida $K_2Zn_3[Fe(CN_6)]_2$ hosil bo'lsa, ruxni geksatsianoferratometrik usulda aniqlashda $K_4[Fe(CN_4)_6]_2$ kaliy ferrotsianidning ekvivalent molar massasini hisoblang.

Javobi: 245,5666.

2. Xlorid-ionlarini argentometrik aniqlashda 20 sm^3 NaCl eritmasiga molar konsentratsiyasi 0,0459 mol/dm^3 bo'lgan standart $AgNO_3$ eritmasidan 18 sm^3 sarf bo'ldi. Eritmadagi natriy xlorid konsentratsiyasi, titri va massasini hisoblang.

Javobi: 0,0413 mol/dm^3: 0,002414 g/sm^3: 0,0483 g.

3. Nitrat kislotali muhitda 20 sm^3 kumush nitrat eritmasini temirammoniyli achchiqtosh indikatori ishtirokida, eritma pushti rangga kirguncha 0,0500 mol/dm^3 ammoniy tiotsianat NH_4NCS standart eritmasi bilan titrlandi. Titrlash uchun 21,45 sm^3 titrant sarf bo'ldi. Eritmadagi kumush (I) ning molar konsentratsiyasi, titri va massasini hisoblang.

Javobi: 0,0536 mol/dm^3, 0,005784 g/sm^3: 0,1157 g.

4. Natriy xlorid standart eritmasi bo'yicha kumush nitrat eritmasini standartlash uchun kaliy xromat ishtirokida 20 sm^3 0,0512 mol/dm^3 konsentratsiyali natriy xlorid eritmasini titrlash uchun 19,85 sm^3 kumush nitrat eritmasi sarf bo'lgan. Eritmadagi kumush nitratning molar konsentratsiyasi va titrini hisoblang.

Javobi: 0,0516 mol/sm^3, 0,008632 g/sm^3.

5. Tahlil qilinayotgan 100 sm^3 titrlash uchun boshlang'ich kaliy yodid eritmasidan 20 sm^3 aniq o'lchab olib adsorbsion indikator ishtirokida 0,0238 mol/dm^3 kumush nitrat standart eritmasi bilan titrlandi. Titrlashga kumush nitrat eritmasidan 19,68 sm^3 sarf bo'ldi. Boshlang'ich eritmadagi kaliy yodidning konsentratsiyasi, titri va massasini aniqlang.

Javobi: 0,0234 mol/dm^3, 0,003888 g/sm^3, 0,3888 g.

6. Ruh tuzi saqlagan 100 sm^3 boshlang'ich tahlil eritmasidan 25 sm^3 aniq o'lchab olindi, sulfat kislota bilan kislotali muhitga keltirildi, indikator difenilamin, kaliy ferritsianid $K_3[Fe(CN)_6]$ qo'shib, Zn^{2+} kationlarini 0,0518 mol/dm^3 kaliy ferrotsianid $K_4[Fe(CN)_6]$ eritmasi bilan sekin, aralashtirib turib, eritmaning binafsha rangi och yashilga o'tguncha titrlandi.

Titrlashga 15,45 sm^3 titrant sarf bo'lgan. Rux kationlarining boshlang'ich eritmadagi molar konsentratsiyasi, titri va massasini aniqlang.

Javobi: 0,0480 mol/dm^3; 0,003140 g/sm^3; 0,3140 g.

7. Efedrin gidroxlorid dori vositasining 5% li eritmasidagi miqdorini argentometrik aniqlash uchun 2 sm^3 boshlang'ich eritmasiga 10 sm^3 suv, bir necha tomchi sirka kislotasi va bromfenol ko'ki indikatoridan qo'shildi. Xlorid ionlari saqlagan yashil-sariq eritmani, cho'kma va eritma binafsha rangga o'tguncha 0,0500 mol/dm^3 kumush nitrati standart eritmasi bilan titrlandi. Kumush nitrat eritmasidan titrlashga 4,86 sm^3 sarf bo'ldi. (Titrant $AgNO_3$ ning efedrin gidroxlorid bo'yicha titrimetrik hisoblash omili 0,01009 g/sm^3 ga teng). Boshlang'ich eritmadagi efedrin gidroxlarid massasini va rasmiy belgilangan miqdordan chetlanishni foizlarda hisoblang.

Javobi: 0,0490 g, 2,55%.

8. Bilvosita argentometrik titrlash usulida bromid – ionlarni aniqlash uchun 50 sm^3 kaliy bromid eritmasi tayyorlandi. Bu eritmaning 15 sm^3 ga 0,05000 mol/dm^3 kumush nitrat standart eritmasidan 20 sm^3 qo'shildi. Bromid-ionlari bilan reaksiyasidan ortib qolgan kumush kationlarining qoldig'ini titrlash uchun 4,5 sm^3 0,0511 mol/dm^3 konsentratsiyali ammoniy tiotsianat eritmasi sarflandi. Boshlang'ich

eritmadagi kaliy bromidning molar konsentratsiyasi, titri va massasini hisoblang.

Javobi: 0,0513 mol/dm³; 0,006105 g/sm³; 0,3053 g.

9. Agar 20 sm³ kaliy bromid eritmasini titrlash uchun 0,1000 mol/dm³ kumush nitrat standart eritmasidan 20 sm³ sarflangan bo'lsa, (indikator $1 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³ kaliy xromat eritmasi), cho'ktirish titrimetriyasi indikator xatosini aniqlang.

Javobi: 0,21 % (TSN da 0,21% miqdorda ko'p titrant sarf bo'lgan).

10. 0,0500 mol/dm³ konsentratsiyali 20,00 sm³ kaliy bromid eritmasini shunday konsentratsiyali kumush nitrat standart eritmasi bilan titrlandi. Titrlanayotgan eritmaga 19,19; 19,98; 20,00; 20,02 va 20,10 sm³ titrant qo'shilgandagi pBr=-ℓg c(Br) qiymatini hisoblang. Kumush bromid eruvchanlik ko'paytmasi $5,3 \cdot 10^{-13}$ ga teng.

Javobi: 3.90; 4,60; 6,14; 7,68; 8,37.

11. 0,1000 mol/dm³ konsentratsiyali 20,00 sm³ kumush nitrat eritmasini shunday konsentratsiyali natriy xlorid standart eritmasi bilan titrlandi. Titrlanayotgan eritmaga 19,90; 19,98; 20,00; 20,02 va 20,10 sm³ titrant qo'shilgandagi pAg=-ℓg c(Ag) qiymatlarini hisoblang. Kumush xlorid eruvchanlik ko'paytmasi $1.78 \cdot 10^{-10}$ ga teng.

Javobi: 3.60; 4.30; 4.88; 5.45; 6.15.

... aqlni rivojlantirish uchun yodlashdan ko'ra ko'proq fikirlash afzal.

Rene Dekart (1596–1650) – faylasuf, fransuz olimi

VII BOB SUVSIZ MUHITDA (KISLOTA-ASOSLI) TITRLASH

7.1. SUVLI ERITMADA TITRLASH IMKONIYATLARINING CHEKLANGANLIGI

Suv – eng qulay va keng tarqalgan erituvchidir. Avvalgi boblarda ko'rib chiqilgan titrimetrik usullarning barchasida erituvchi sifatida suv ishlatilgan, ya'ni aniqlanuvchi moddaning suvli eritmasi titrantning suvli eritmasi bilan titrlangan. Ammo suvli muhitda titrlash o'ziga xos cheklanishlarga ega. Suv muhitida kislota-asosli titrlashning cheklanganligi quyidagilardan iborat:

1)pK>7 bo'lgan juda kuchsiz kislota va asoslarni suvli eritmalarda titrlab bo'lmaydi, chunki kuchsiz kislota va asoslarni titrlash egrisida pH sakrashi amalda kuzatilmaydi shu sababli TSN ni aniqlash uchun tegishli indikatorni tanlash imkoni yo'q.

2)Suvli eritma ikki xil kislota aralashmasidan iborat bo'lib, ularning dissotsiatsiya doimiylarining ko'rsatgichlaridagi farq to'rt birlikdan kichik ($\Delta pKa<4$) bo'lsa, bunday kislotalarni alohida titrlab bo'lmaydi.

3)Suvli eritmada birgalikda mavjud bo'lgan kuchli kislota (yoki kuchli asoslarni) alohida titrlash mumkin emas. Masalan, bitta suvli eritma tarkibida bir vaqtning o'zida, kuchli xlorid, nitrat va sulfat kislotalar mavjud bo'lsa, ularning barchasi o'zidagi protonlarini erituvchiga berib (dissotsilanib) gidroksoniy H_3O^+ ionlarini hosil qiladi. Kuchli kislotalar aralashmasining suvli eritmasini ishqorning suvli

eritmasi bilan titrlanganda eritmadagi barcha gidroksoniy ionlar, qaysi kislotadan hosil bo'lganidan qat'i nazar, bir xilda titrlanadi. Natijada kuchli kislotalar aralashmasini kuchli asos eritmasi bilan titrlash egrisida bitta pH sakrashi kuzatiladi. Shuning uchun kislotalarining umumiy yig'indisinigina aniqlash mumkin.

4)Ko'pchilik moddalar suvda oz erigani holda boshqa erituvchilarda yaxshi erishi mumkin. Binobarin, suvda oz eruvchan modda suvli eritmada titrlanmaydi.

7.2. SUVSIZ MUHITDA KISLOTA-ASOSLI TITRLASHNING MOHIYATI

Yuqorida ko'rsatilgan cheklanishlarni suvsiz muhitda (suvsiz eritmada) titrlash bilan bartaraf etish mumkin.

Suvsiz erituvchilar boshqa titrimetrik usullarda ham, masalan, organik erituvchidagi suv qoldig'ini yodimetrik Fisher usulida aniqlashda (4- bobga qaralsin), qo'llansa-da, suvsiz muhitda titrlash mohiyatini, eng ko'p tarqalgan, kislota-asosli titrlashga bog'lab talqin etamiz.

Suvsiz (yoki suvsizlantirilgan) organik erituvchida bajariladigan titrlash *suvsiz muhitda titrlash yoki suvsiz titrlash* deb ataladi.

Suvsiz muhit sifatida suvsizlantirilgan (aksariyat holda organik) suyuqliklar yoki ularning aralashmasi, masalan: atseton, dimetilformamid, dimetilsulfoksid, dioksan, sirka va chumoli kislotalari, sirka angidridi, metiletilketon, nitrometan, piridin, spirtlar (metanol, izopropanol, uchlamchi butil spirti), etilendiamin va boshqalar ishlatiladi.

Suvsiz erituvchi qo'llanganda TSN vizual indikatorli yoki afzalrog'i – potensiometrik (potensiometrik titrlash) usulda aniqlanadi. Mazkur usul – farmakopeya usullaridan bo'lib, ko'pchilik dorivor moddalarning miqdoriy tahlilida ishlatiladi va barcha farmakopeya to'plamlariga kiritilgan. Suvsiz muhitda titrlash titrimetrik tahlil imkoniyatlarini kengaytiradi.

Suvda erimaydigan ko'pchilik organik moddalarni turli organik

erituvchilarda yaxshi erishi ularni titrimetrik usulda aniqlash imkonini beradi.

Suvda kuchsiz bo'lgan kislota va asoslar kuchini suvsiz erituvchida oshirish, binobarin ularni titrlash imkonini topish mumkin.

Kislota va asoslar kuchini suvli eritmaga nisbatan pasaytiruvchi suvsiz erituvchi tanlab, suvda kuchli bo'lgan kislotalarni, masalan, xlorid HCl va perxlorat $HClO_4$ kislotalarni aralashmasida alohida titrlash mumkin.

7.3. SUVSIZ KISLOTA-ASOSLI TITRLASHDA QO'LLANADIGAN ERITUVCHILARNING TASNIFI

Kislota-asos xossalariga ko'ra, ya'ni o'zidan proton ajratish yoki biriktirib olish xususiyatiga ko'ra Brensted-Laurini kislota va asoslar protolitik nazariyasiga muofiq erituvchilar *aproton* va *protonli* (protolitik) turlarga ajratilgan.

Aproton erituvchilar kislota-asosli xossalarni namoyon etmaydi. Bunday erituvchi molekulasi proton ajratmaydi va boshqa molekuladan proton qabul qilmaydi ham. Aproton erituvchilarda eritilgan moddalarni kislota-asos xossasi deyarli o'zgarmaydi. Protonli yoki protolitik erituvchilar sezilarli kislota-asos xossalariga ega. Bunday erituvchining molekulasi proton biriktirish yoki biriktirgan protonini ajratish xususiyatiga ega.

Protolitik erituvchilarning bunday ta'rifiga binoan**** molekulasidan proton ajrataoluvchi suyuqliklar bilan bir qatorda molekulasida ionlashaoladigan protoni bo'lmagan suyuqlik ham protolitik erituvchi hisoblanadi.

Masalan, organik asos piridin C_6H_5N, ionlashib o'zidan proton ajratish (kislota) xossasi bo'lmasa ham, molekulasiga proton biriktirib piridiniy kationini $C_6H_5NH^+$ hosil qiladi. Shunga qaramasdan, mazkur

$$\underset{\text{piridin}}{C_6H_5N} + H^+ = \underset{\text{piridiniy kationi}}{C_6H_5NH^+}$$

*** Erituvchilar tasnifiga boshqacha yondashuvlar ham mavjud.

tasnifga ko'ra piridin suyuqligi, unda eritilgan modda protonini o'z molekulasiga biriktirganligi sababli, protolitik erituvchi hisoblanadi.

Suyuq (suvsiz) ammiak va suvsiz sirka kislota suyuqliklar proton ajratib mos ravishda amid - anioni NH^-_2 va atsetat CH_3COO^- anionlarni hosil qiladi:

$$NH_3 = H^+ + NH^-_2$$
$$CH_3COOH = H^+ + CH_3COO^-$$

Keltirilgan misollarda ammiak va sirka kislotasi Brensted-Louri ta'linotiga muofiq kislota hisoblanadi.

Ayni shu moddalarning molekulalari proton biriktirib ammoniy NH^+_4 va atsetoniy kationlarini hosil qilganda Brensted-Louri ta'limotiga muofiq asos xossasini namoyon etadi:

$$NH_3 + H^+ = NH_4^+$$
$$CH_3COOH + H^+ = CH_3COOH_2^+$$

Molekulasi proton ajratish va biriktira olish xususiyatini namoyon etadigan erituvchilar *amfiprot (amfolit, amfoter) erituvchilar* deb ataladi.

Amfiprot erituvchilar avtoprotolizga uchraydi.

Avtoprotoliz reaksiyasi umumiy holda quyidagicha tasvirlanadi.

$$\underset{\text{lioniy kationi}}{SH_2^+} + \underset{\text{liata anioni}}{S^-} \qquad (7.1)$$

bunda SH erituvchi molekulasi (solvent)ning shartli belgisi. Bunda SH^+_2 kationini ***lioniy kationi (yoki lioniy) va anionini liata S^-anioni (yoki liata) deb ataladi.***

Suyuq toza erituvchilardagi avtoprotoliz reaksiyasiga quyidagilar misol bo'ladi:

$$H_2SO_4 + H_2SO_4 = H_3SO^+_2 + HSO^-_4$$

$H_2S+H_2S = H_3S^+ + HS^-$

$CH_3COOH + CH_3COOH = CH_3COOH^+_2 + CH_3COO^-$

$H_2O + H_2O = H_3O^+ + OH^-$

$CH_3OH + CH_3OH = CH_3OH^+_2 + CH_3O^-$

$C_6H_5OH + C_6H_5OH = C_6H_5OH^+_2 + C_6H_5O^-$

$NH_3 + NH_3 = NH^+_4 + NH^-_2$

$C_6H_5NH_2 + C_6H_5NH_2 = C_6H_3NH^+_3 + C_6H_5NH^-$

$HCONH_2 + HCONH_2 = HCONH^+_3 HCONH^-$ va h.k.

Avtoprotoliz muvozanati (7.1) – kimyoviy muvozanat bo'lib, uning konsentratsion muvozanat doimiysi *K* quyidagicha ifodalanadi:

$$K=[SH^+_2][S^-]/[SH]^2$$

Toza suyuq erituvchida erituvchining konsentratsiyasi o'zgarmas bo'lgani sababli, ya'ni $[SH]^2$ const

$$K[SH]^2 = [SH^+_2][S^-] = \text{const}$$

$K[SH]^2 = K_{SH}$ belgini kiritsak

$$K_{SH} = [SH^+_2][S^-] \text{ hosil bo'ladi} \qquad (7.2)$$

avtoprotoliz doimiysi yoki erituvchining *ion ko'paytmasi* deyiladi va uning qiymati toza erituvchidagi lioniy va liata ionlarining muvozanat konsentratsiyalari ko'paytmasiga teng. Har qanday kimyoviy muvozanat kabi avtoprotoliz doimiysining qiymati ham erituvchining tabiati va haroratga bog'liq. Ma'lum bo'lishicha suv avtoprotolizining qiymati – suvning ion ko'paytmasidir

$$K_w = [H_3O^+]\,[OH^-]$$

Ma'lumki, suvli eritmada

$$pH = -\lg a(H_3O^+) \approx -\lg[H_3O^+]$$

Xona haroratida toza suv uchun $pH = pH + pH = \frac{pKw}{2} = \frac{14}{2} = 7.$

Tarkibida suv bo'lmagan suvsiz erituvchida gidroksoniy H_2O^+ va gidroksid OH^- ionlari mavjud bo'lmagani sababli suvsiz erituvchilarning kislota – asosl xossalarini pH va pOH tushunchalari bilan tavsiflash mumkin emas. Ammo gidroksoniy H_3O^+ ioni proton H^+ ni suv molekulasi bilan solvatlanish mahsuloti ($H_2O \cdot H^+$) bo'lgani kabi lioniy SH^+_2 ioni ham protonni erituvchi molekulasi bilan solvatlanish mahsuloti ($SH \cdot H^+$) ekanligini nazarda tutib, suvsiz erituvchi uchun quyidagi ifodani yozish joiz:

$$pSH^+_2 = -[SH^+_2]$$

Ba'zan buni shartli ravishda pH deb belgilashadi:

$$pH = pSH^+_2 = -\lg[SH^+_2]$$

Suvsiz erituvchilarda pOH tushunchasi ma'noga ega emas.

Turli amfiprot erituvchilarning avtoprotoliz doimiylari turlicha bo'lib, suvni ion ko'paytmasiga mos kelmasligi sababli, suvsiz erituvchi neytral muhitini belgilovchi shartli pH

$$pH = pK_{SH_2/2}$$

qiymatlari ham har bir suvsiz erituvchining o'ziga xos bo'ladi.

Misol tariqasida 7.1- jadvalda ba'zi erituvchilarning xona haroratidagi avtoprotoliz doimiylari va neytral muhitdagi shartli pH qiymatlari keltirilgan (suyuq ammiak uchun ma'lumot - 50^0Cga tegishli).

7.1- jadvaldan ma'lum bo'lishicha suvli eritma uchun xona haroratida neytral muhitning qiymati pH= *7* bo'lsa, suv-siz sulfat kislota uchun pH= *1,81,* metanol uchun 8.35, etanol uchun 9,55, suyuq ammiak uchun -50°C – 16.26 va h. k.

7.1-*jadval*

Ba'zi erituvchilarning 20 ~25°C dagi avtoprotoliz doimiylari (ion ko'paytmasi) pK_{SH} va neytral muhitning shartli *pH* qiymati

Erituvchi	pK_{SH}	$pH=pK_{SH}$
Suv	14,00	7
Sulfat kislota	3,62	1,81
Chumoli kislota	6,2	3,1
Sirka kislota	14,44	7,22
Sirka angidridi	14,5	7,25
Etilendiamin	15,3	7,65
Formamid	16,7	8,35
Metanol	16,7	8,35
Propilenglikol	16,8	8,4
Etanol	19,1	9,55
H - Butanol	20,05	10,025
Izopropanol	22,0	11,0
Dimetilatsetamid	23,95	11,975
Nitrometan	24,0	12
Metiletilketon	25,7	12,85
Atseton	25,9	12,45
Uchlamchi - Butanol	26,8	13,4
Ammiak (–50 °C)	32,52	16,26

Erituvchilar eritilgan moddaga proton berish, erigan modda protonini qabul qilish yoki proton bermas va olmas xususiyatlarining qaysi biri kuchliroq bo'lishiga qarab uch turga: *protogen, protofil va neytral* erituvchilarga bo'linadi.

Protogen (kislotali) erituvchilarning erigan moddaga o'z protonini berish xususiyati kuchliroq, ya'ni proton-donor (kislotali) xususiyatga ega.

Suvsiz sulfat, chumoli, sirka, propion, suyuq vodorod ftorid va H_2F_2 boshqa kislotalar protogen erituvchilardir. *Protogen erituvchilar ularda eritilgan asos kuchini oshirib, eritilgan kislota kuchini kamaytiradi.*

Masalan, suvli eritmada kuchli hisoblangan xlorid, bromid, xlorat, nitrat kislotalari suvsiz («muzlagan») sirka kislotada kuchsiz kislotalarga aylanadi.

Anilin, kofein va boshqa asoslarning kuchi suvli eritmaga nisbatan suvsiz chumoli kislotada ortadi.

Protofil (asosli) erituvchilarning proton biriktirish, ularda eritilgan modda protonini qabul qilib olish xususiyati kuchliroq, ya'ni ular proton-akseptor (asosli) xossasiga ega. Bunday erituvchilarga suyuq ammiak, aminlar (masalan *n*-butilamin), formamid, piridin, etilendiamin, dimetilformamid va boshqalar kiradi. *Protofil erituvchilar ularda eritilgan asos kuchini kamaytirib, kislota kuchini oshiradi.*

Masalan, suvda kuchsiz bo'lgan sirka kislota suyuq ammiakda kuchli kislota maqomida bo'ladi. Eritilgan modda protonini biriktirib olish yoki unga o'z protonini berish xususiyati bir xil bo'lgan erituvchilar *neytral* erituvchilar hisoblanadi. Ularga metanol, etanol, izopro-panol, uchlamchi-butanol, atseton, metiletilketon, dioksan nitrometan, dimetilsulfoksid, atsetonitril va boshqalar kiradi.

7.2-jadvalda ba'zi kislotalarning turli erituvchilardagi kislotaviy dissotsiatsiya doimiylari ko'rsatgichlari keltirilgan (ilmiy adabiyot 7.2-jadvaldagi ma'lumotlardan farqli qiymatlar ham keltirilgan).

7.2-jadval

Xona haroratida ba'zi erituvchilarda eritilgan kislotalar dissotsiatsiya doimiysi ko'rsatgichi $pK_k = -lgK_k$ qiymatlari

Kislota	pK_k					
	Suv	Metanol	Etanol 95%	Atseton	Nitro-metan	Sirka kislota
$HClO_4$				2,90		2,7*
H_2SO_4 (pK_1)	1,94	1,44			5,10	4,2**
HCl	0,8	1,05	1,95	8,90	8,10	5,30***
HB_r	0,2					4,4
HNO_3	0,2	3,17	3,75		8,80	9,4****
HCOOH	3,75	9,15				
CH_3COOH	4,76	9,70	10,41	12,55	20,50	14,44
C_6H_5COOH	4,20	9,52	10,13	11,95	19,50	

7.2- jadvalning davomi

Salitsil kislota	2,97	7,90	8,60	9,53		
Uzum (vino) kislotasi (pK_1)	3,04	7,40				
C_6H_5OH	10,0	14,2			27,5	
c-nitrofenol	7,17			13,82	21,4	
n-nitrofenol	7,15	11,0	11,0	13,52	20,1	
Pikrin kislotasi	0,38	4,8	3,93	3,17	10,5	

* Boshqa ma'lumotda 3,8.

** Boshqa ma'lumotlarda 0,2 yoki 7,2.

*** Boshqa ma'lumotlarda 6,9 yoki 8,55.

**** Boshqa ma'lumotlarda 7,4.

7.2- jadvalda erituvchi tabiatining unda eritilgan protolitning kislota-asos xossasiga ta'siri yaqqol nomoyon bo'lgan.

Erituvchilarni nivelirlovchi va differensirlovchi ta'siri

Yuqorida keltirilgan ma'lumotlardan erituvchi tabiatining unda eritilgan moddaning kislota-asos xossasiga ta'siri ayon bo'ldi.

Eritilganda kislotalar kuchini tekislashuvi (kuchlisi-kuchsiz, kuchsizi-kuchli maromga ega bo'lishi) erituvchining nivelirlovchi – (tekislovchi) ta'siri deyiladi. Protofil erituvchi unda eritilgan kislotaga nivelirlovchi ta'sir o'tkazadi. Masalan, suvli eritmalarda perxlorat va xlorid – kuchli kislota, sirka kislotada esa – kuchsiz kislota. Protofil erituvchi – suyuq ammiakda bu kislotalarning barchasi, jumladan sirka kislota ham, kuchli kislota maqomida bo'ladi.

Etilendiamin eritmasida sirka kislota ham perxlorat kislota kabi kuchli kislota xossasini namoyon etadi.

Protogen erituvchi, o'zida eritilgan asoslarga nivelirlovchi ta'sir etadi. Masalan, suvda natriy gidroksid NaOH – kuchli, ammiak esa – kuchsiz asos. Protogen erituvchi – suvsiz sulfat kislotada ikkalasi ham kuchli asos xossasini namoyon etadi.

Eritilgan protolitlar kuchlaridagi farqning ortishida erituvchilarning *differensirlovchi ta'siri* namoyon bo'ladi. Bunday erituvchilar kislota yoki asoslarning aralashmasidan ularni ayrim-ayrim titrlashda

ishlatiladi. Kislota (asos)lar kuchlarining farqlanishi aralashmadagi kislota (asos)larni alohida-alohida titrlash imkonini beradi. Masalan, suvda xlorid va perxlorat kislotalarning ikkalasi ham kuchli. Suvsiz sirka kislotasida esa, ularning kislotaviy dissotsiatsiya doimiylari $K_{HClO_4} = 10^{-4}$, $K_{HCl} = 10^{-7}$ keskin farq qiladi.

Suvsiz sirka kislotada anorganik kislotalarning kuchi quyidagi tartibda kamaya boradi $HClO_4HBr$, H_2SO_4, HCl, HNO_3. Eng kuchli perxlorat eng kuchsizi nitrat kislota bo'ladi shuning uchun asoslarni suvsiz muhitda titrlash uchun titrant sifatida eng kuchli perxlorat kislota tanlanadi.

Erituvchining dielektrik doimiysining eritilgan protolit kuchiga ta'siri

Zaryadlangan zarrachalarning elektrostatik ta'sirlashuv kuchini, vakuum holatdagiga nisbatan, kamaytirish xususiyati erituvchining dielektrik doimiysi $\mathcal{E}$ bilan belgilanadi.

Erituvchining dielektrik doimiysi qanchalik katta bo'lsa, unda eritilgan moddaning kation va anionlarining o'zaro tortishuv kuchi shunchalik kichik bo'lib, eritilgan moddaning elektrolitik dissotsiatsiyasi to'liqroq boradi.

Masalan, taqriban bir xil asosli xossaga ega bo'lgan ikki erituvchi –suv va etanolning dielektrik doimiysi turlicha: xona haroratida suv uchun 78,25, etanol uchun 24,25. Binobarin, elektrolit dissotsiatsiyasi etanolga nisbatan suvda to'liqroq borishi kerak. Haqiqatan ham sirka kislotaning suvdagi dissotsiatsiya doimiysi $\sim 10^{-5}$ etanolda esa $\sim 10^{-10}$, ya'ni sirka kislota suvli eritmada etanoldagiga nisbatan kuchliroq dissotsilangan.

Ammo, eritilgan moddaning dissotsiatsiya doimiysini erituvchi dielektrik doimiysiga bu kabi *sodda bog'lanishi,* dissotsiatsiya jarayoni kation va anion orasidagi elektrostatik tortishuvning kamayishidangina bog'liq emasligi sababli, har doim ham kuzatilmaydi.

Shunday bo'lsa-da, kation va anion o'rtasidagi elektrostatik tortishuvga erituvchi ta'sirini e'tirof etgan holda *umuman kuchsiz protolit kuchini oshirish uchun dielektrik doimiysi katta erituvchi tanlash lozimligini* aytish mumkin.

Dielektrik doimiysi kichik bo'lgan erituvchida eritilgan moddaning kation va anionlari orasidagi o'zaro elektrostatik tortishuv pa-

saymaganligi sababli bir-biriga yaqin holda ion-juftini hosil qiladi. Erituvchi dielektrik doimiysini ortishi natijasida ion-juft barqarorligi kamayib ionlarga ajralib ketishiga sabab bo'ladi, oqibatda eritilgan elektrolit kuchini ortishiga olib keladi.

7.4. SUVSIZ MUHITDA NEYTRALLANISH REAKSIYASINI TO'LIQ BORISHI. KUCHSIZ ASOSNI KUCHLI KISLOTA BILAN TITRLASH

Suvsiz sirka kislota muhitida kuchsiz asosni B kuchli perxlorat $HClO_4$ kislota bilan titrlashni ko'rib chiqamiz.

Titrant-perxlorat $HClO_4$ kislotasini suvsiz sirka kislotadagi eritmasida titrlashdan avval quyidagi muvozanat qaror topgan:

$$\underset{\text{erituvchi}}{CH_3COOH}+HClO_4=\underset{\text{atsetoniy kationi}}{CH_3COOH^+_2}+ClO^-_4$$

Titrlash jarayonida atsetoniy kationi suvsiz sirka kislotada eritilgan aniqlanuvchi kuchsiz asos B bilan quyidagicha reaksiyaga kirishadi:

$$B+CH_3COOH_2^+=BH^++CH_3COOH$$

Natijada asos (proton qabul qiladi) protonlanadi va erituvchi – sirka kislota molekulasi asl holiga qaytadi (regeneratsiyalanadi). Yuqorida keltirilgan muvozanat doimiysini K' quyidagicha ifodalash mumkin:

$$K' = \frac{[BH^+][CH_3COOH]}{[B]\,[CH_3COOH^+_2]}$$

$[CH_3COOH]$ – const bo'lgani uchun

$$\frac{K'}{[CH_3COOH]} = \frac{[BH^+]}{[B][CH_3COOH^+_2]} = K = \text{const.}$$

Shunday qilib, keltirilgan misolda muvozanat doimiysi:

$$K = \frac{[BH^+]}{[B][CH_3COOH^+_2]} \qquad (7.3)$$

Suvsiz sirka kislotada asos B quyidagicha ionlashadi:

$$B+CH_3COOH=BH^++CH_3COO^-$$

Ionlashishning asoslik muvozanat doimiysi

$$K'_B = \frac{[BH^+][CH_3COO^-]}{[B][CH_3COOH]} = \text{const} \qquad K'_B[CH_3COOH] = \frac{[BH^+][CH_3COO^-]}{[B]}$$

$[CH_3COOH]$ = const o'zgarmasligini hisobga olib

$$K_B = \frac{[BH^+][CH_3COO^-]}{[B]}$$

(7.3) tenglikning o'ng tomonini $[CH_3COO^-]$ ga ko'paytirib bo'lsak:

$$K = \frac{[BH^+][CH_3COO^-]}{[B][CH_3COOH^+_2][CH_3COO^-]} = \frac{K_B}{K_{SH}}.$$

Bunda $K_{SH}=[CH_3COOH^+_2][CH_3COO^-]^-$ erituvchi–sirka kislotasining avtoprotoliz doimiysi

Shunday qilib, kuchsiz asos «B»ni perxlorat kislota bilan suvsiz sirka kislota muhitida titrlash reaksiyasining muvozanat doimiysi:

$$K = \frac{K_B}{K_{SH}} \qquad (7.4)$$

ifodadan chiqadigan muhim xulosa.

Erigan moddaning asoslik doimiysi K_B qanchalik katta va erituvchi avtoprotoliz doimiysi K_{SH} qanchalik qichik bo'lsa, reaksiya shunchalik to'liq, oxirigicha boradi.

Kuchsiz HB kislotani kuchli asos bilan titrlash. Kuchsiz HB kislotani kuchli asos-natriy etilat C_2H_5ONa bilan suvsiz etanol muhitida titrlashni ko'rib chiqamiz.

Titrantning dastlabki eritmasida (natriy etilatning etanoldagi eritmasida) quyidagi muvozanat mavjud:

$$C_2H_5ONa = Na^+ + C_2H_5O^-$$

Titrlash jarayonida, ya'ni titrant titrlanuvchi kuchsiz HB kislotani etanoldagi eritmasiga qo'shilganda quyidagi reaksiya boradi:

$$HB + C_2H_5O^- = B^- + C_2H_5OH$$

Natijada asos xossali anion B^- hosil bo'lib, erituvchi-etanol molekulasi proton qabul qilib asl holigacha tiklanadi (regeneratsiya).

Kuchsiz HB kislotani kuchli asos–etilat-anioni bilan titrlash reaksiyasining muvozanat doimiysi K ifodasi yuqoridagi kabi:

$$K' = \frac{[B][C_2H_5OH]}{[HB][C_2H_5O^-]} = \text{const.}$$

$$\frac{K'}{[C_2H_5OH]} = \frac{B^-}{[HB][C_2H_5O^-]} = K = \text{const.}$$

$[C_2H_5OH]$ = *const* o'zgarmasligini inobatga olsak

$$K = \frac{[B^-]}{[HB][C_2H_5O^-]}.$$

Tenglikning o'ng tomonining surat va maxrajini $[C_2H_5OH^+_2]$ ga ko'paytirsak

$$K = \frac{[B^-][C_2H_5OH_2^+]}{[HB][C_2H_5O^-][C_2H_5OH_2^+]}.$$

Ma'lumki, $\frac{[B^-][C_2H_5OH_2^+]}{[HB]} = K_{HB}$ kuchsiz HB kislotaning etanoldagi dissotsiatsiya doimiysi

$$HB + C_2H_5OH = B^- + C_2H_5OH^+_2$$

Demak, muvozanat doimiysi K quyidagicha yoziladi:

$$K = \frac{K_{HB}}{K_{SH}}. \qquad (7.5)$$

Bunda $K_{SH}=[C_2H_5OH^+_2][C_2H_5O^-]$ – erituvchi-etanolning avtoprotoliz doimiysi.

(7.5) ifodadan chiqadigan muhim xulosa: keltirib chiqarilgan muvozanat doimiysi bilan tavsiflanuvchi kuchsiz HB kislotani kuchli asos bilan titrlash reaksiyasini to'liq borish sharti K_{HB} va K_{SH} qiymatlariga bog'liq bo'lib, kuchsiz HB kislotaning dissotsiatsiya doimiysi K_{HB} qanchalik katta va erituvchining avtoprotoliz doimiysi K_{SH} qanchalik kichik bo'lsa, reaksiya shunchalik to'liq oxirigacha boradi.

Protolitik erituvchini tanlashda e'tiborga olinadigan omillar

Yuqorida bayon etilgan ma'lumotlar asosida suvsiz muhitda kislota-asosli titrlash reaksiyasining oxirigacha borishini belgilovchi asosiy omillar sifatida quyidagilarni keltirish mumkin.

1) Erituvchining avtoprotoliz doimiysi imkon qadar kichik bo'lishining zarurligi, qiymati (7.4) va (7.5) ifodalar maxrajida joylashganligidan ma'lum. Binobarin K_{SH} qiymati qancha kichik bo'lsa, K qiymati katta va reaksiya shunchalik oxirigacha boradi.

2) Erituvchilarning kislota-asosl xossalarini ham e'tiborga olish lozim. Asoslarni protogen erituvchilarda, kislotalarni esa protofil erituvchilarda titrlash maqsadga muofiq.

3) Dielektrik doimiysi kattaroq erituvchi tanlangani maqbul.

4) Aniqlanuvchi (titrlanuvchi) protolit tanlangan erituvchida yaxshi erishi shart. Reaksiya mahsulotlari ham mazkur erituvchida to'liq erishi maqsadga muofiqdir.

5) Aralashmadagi moddalar (kislota yoki asoslar aralashmasi) ni alohida-alohida titrlash uchun differensirlovchi xususiyatga ega bo'lgan erituvchi ishlatiladi.

6) Erituvchi qo'shimcha reaksiyalarga kirishmasligi kerak.

7) Amaliy jihatdan, erituvchilar imkon qadar zaharsiz va arzon bo'lishi lozim.

7.5. USULNING TITRANTLARI

Asoslarni kislotali erituvchilarda (chumoli, sirka kislota, sirka angidridi va ularning boshqa erituvchilar bilan aralashmasida) eritmasida titrlash va titrlash uchun titrant sifatida ko'pincha perxlorat $HClO_4$ kislotaning suvsiz sirka kislotadagi eritmasi ishlatiladi. Ba'zan $HClO_4$ kislotani nitrometan yoki dioksandagi eritmasi ham ishlatiladi.

Yuqorida ta'kidlanganidek, suvsiz sirka kislotada eruvchan barcha anorganik kislotalardan perxlorat kislota kuchliroq bo'lib, u quyidagicha dissotsilanadi:

$$HClO_4+CH_3COOH=ClO^-_4+CH_3COOH^+_2$$

Titrlovchi reagent vazifasini, kislotalarning suvli eritmasida gidroksoniy H_3O^+ kationi bajargani kabi, mazkur titrantda $CH_3COOH^+_2$ atsetoniy kationi bajaradi.

Suvsiz protogen erituvchi sifatida ko'proq suvsiz sirka kislota ishlatiladi. Uning avtoprotoliz doimiysi kichik, xona haroratida $pK_{SH}=14,44$. Ammo suvsiz sirka kislotaning dielektrik doimiysi kichik $\mathcal{E}=6,2$. Erituvchining tarkibida suv bo'lmasligi lozim (suvning massa ulishi 0,01–2% dan oshmasligi kerak). Suv miqdori chegaradan oshmasligi uchun sirka angidridi qo'shiladi. Sirka kislotaning angidridi erituvchi tarkibida suvni biriktirib erituvchi molekulasini – sirka hosil qiladi:

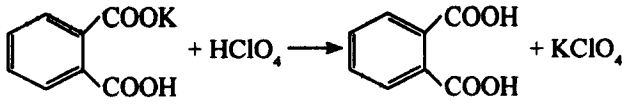
$$(CH_3CO)_2O+H_2O=2CH_3COOH$$

Odatda, $HClO_4$ ni suvsiz sirka kislotadagi 0,1 molar, ba'zan 0,05; 0,02; 0,01 molar eritmalari ishlatiladi. $HClO_4$ ni nitrometandagi 0,1, 0,05 molar, metanoldagi 0.1 molar eritmalari ham qo'llanadi.

$HClO_4$ ning suvsiz sirka kislotadagi 0,1 molar eritmasini tayyorlash uchun 8,2 sm^3 72% li (yoki 11,7 sm^3 57% li) $HClO_4$ ning suvli eritmasini 500 ml suvsiz (muzlagan) sirka kislota eritmasi bilan bir litrli o'lchov kolbasida aralashtiriladi. Eritmaga aralashgan suvni yo'qotish uchun kolbani sovuq suvga tushirib, unga aralashtirib turgan

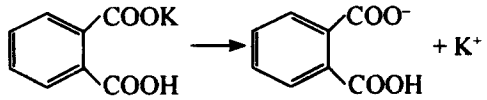
holda sekin-asta 32 ml (yoki 45 ml) sirka angidridi qo'shiladi. So'ngra sovutilgan eritma suvsiz sirka kislota bilan o'lchov kolbasining belgisigacha suyultiriladi. Erituvchida qolgan suv miqdori K. Fisher usulida aniqlanadi. Tayyorlangan eritmadagi suv miqdori 0,01–0,2% oralig'ida bo'lishi lozim. Suv miqdori 0,2% dan ortiq bo'lsa, sirka angidridining hisoblangan miqdori qo'shiladi, agar bu qiymat 0,01% kam bo'lsa, kerakli miqdorda suv qo'shiladi. Eritma 24 soat saqlangach, kaliy gidroftalatni $KOOCC_6H_4COOH$ suvsiz sirka kislotadagi eritmasi (kuchli asos) bilan standartlanadi.

Kaliy gidroftalatning suvsiz sirka kislotadagi perxlorat kislota bilan umumiy reaksiyasini quyidagicha tasvirlash mumkin:



Reaksiyaning kimyoviy jarayoni quyidagi sxema bilan tushuntiriladi.

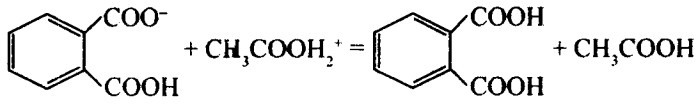
Kaliy gidroftalat eritmada quyidagicha dissotsilanadi:



Perxlorat kislotaning suvsiz sirka-kislotadagi eritmasida atsetoniy ioni hosil bo'ladi:

$$HClO_4 + CH_3COOH = ClO_4^- + CH_3COOH_2^+$$

Titrlash jarayonida atsetoniy kationi gidroftalat - anioni bilan reaksiyaga kirishadi:



va erituvchi regeneratsiyalanadi (avvalgi holiga keladi).

$HClO_4$ titrantini kaliy gidroftalat bilan standartlash uchun. 120°C

2 soat davomida quritilgan kaliy gidroftalatning 0,15g (aniq) tortimi 20 sm^3 suvsiz sirka kislotada eritilib, kristallik binafsha indikatoridan 2 tomchi qo'shiladi va indikatorning binafsha rangi havorang-yashilga o'tguncha, yuqorida ko'rsatilgandek tayyorlangan, perxlorat kislota eritmasi bilan titrlanadi.

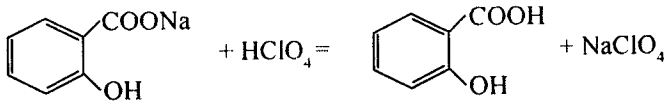
Kuchsizroq konsentratsiyali titrant eritmalari 0,1 molar eritmani suvsiz sirka kislota bilan suyultirib tayyorlanadi va kaliy gidroftalat bilan standartlanadi.

Perxlorat kislotani nitrometandagi 0,1 molar eritmasi quyidagicha tayyorlanadi. 1000 hajmli o'lchov kolbasiga 8,2 sm^3 72% li (yoki 11,7 sm^3 57% li) $HClO_4$ kislotaning suvdagi eritmasidan solib kolbani belgisigacha nitrometan bilan suyultiriladi. Tayyorlangan eritma standartlanadi.

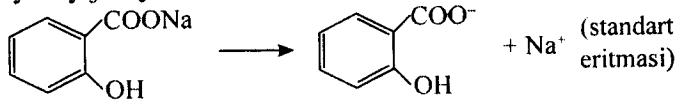
Kaliy gidroftalat bilan standartlash uchun 0,15 g (aniq) kaliy gidroftalat 20 sm^3 suvsiz sirka kislotada eritiladi. Tayyorlangan eritmaga 1–2 tomchi kristallik binafsha indikatordan tomizib, uning binafsha rangi havorang-yashil rangga o'tguncha, yuqorida ko'rsatilgandek tayyorlangan, $HClO_4$ eritmasi bilan titrlanadi.

$HClO_4$ ni nitrometandagi 0,05 molar eritmasi uning 0,1 molar eritmasini nitrometan bilan suyultirib tayyorlanadi va kaliy gidroftalat bilan standartlanadi.

Perxlorat kislotasining metanoldagi eritmasi ham shu kabi tayyorlanadi. Tayyorlangan eritma timol ko'ki indikatorining sariq rangi pushtiga o'zgarguncha natriy salitsilatning metanoldagi eritmasini titrlab standartlanadi. Titrlashning umumiy reaksiyasi:

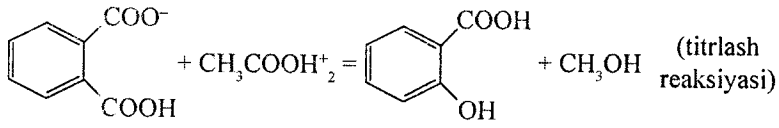


Kimyoviy jarayonlar:



$HClO_4 + CH_3OH = ClO_4^- + CH_3OH_2^+$ (perxlorat kislota eritmasi)

erituvchi



Kislotalarni asosli erituvchilarda (dimetilformamid, n-butilamin, piridin, etilendiamin) titrlash uchun titrant sifatida natriy, kaliy, tetra etilammoniy, tetrabutilammoniylarning gidroksidlarini, natriy yoki litiy metilatning metanoldagi yoki metanol-benzol aralashmasidagi; natriy metilatning metanol-toluol aralashmasidagi eritmalari ishlatiladi.

Havodagi CO_2 eritma titrini o'zgartirish ehtimolini bartaraf etish uchun asosli erituvchilar vositasida titrlash berk idishda, azot atmosferasida, ya'ni eritmadan azot gazi o'tkazilgan holatda bajariladi. Titrantlar, CO_2 ni ushlab qoluvchi (askarit, natron oxagi) moddalar bilan to'ldirilgan naylar tutashtirilgan idishlarda saqlanadi. Natriy gidroksidning 1:4 nisbatdagi metanol-benzol aralashmasidagi 0,1 molar eritmasi quyidagicha tayyorlanadi.

4,6 g natriy gidroksid 1000 sm^3 hajmli o'lchov kolbasida 100 sm^3 metanolda eritilgach, eritmaning hajmi kolbaning belgisigacha benzol va metanoldan navbatma-navbat qo'shib aralashtirib tiniq eritma hosil bo'lguncha suyultiriladi. Metanol va benzolning hajmiy nisbati (1:4) bo'lishi lozim. Agar tayyorlangan eritma tiniq bo'lmasa, u 12 soat davomida tindiriladi, so'ngra tiniq eritma cho'kmasidan ajratiladi. Tayyorlangan eritma benzoy kislotasi bilan timol ko'ki indikatori ishtirokida standartlanadi.

Standartlash reaksiyasi umumiy holda quyidagicha tasvirlanadi:

$$C_6H_5COOH + NaOH \rightarrow C_6H_5COOH + H_2O$$

Standartlash reaksiyasini o'tkazish uchun 0,1 g (aniq tortim) benzoy kislotasini (timol ko'ki bo'yicha neytrallangan) 20 sm^3 dimetilformamidda eritib, yuqorida ko'rsatilgandek tayyorlangan natriy gidroksid eritmasi bilan, timol ko'kining sariq rangi ko'kka o'tguncha titrlanadi.

Ko'pincha qo'llanadigan, titrant 0,1 molar natriy metilat CH_3ONa eritmasi quyidagicha tayyorlanadi. Taqriban 2,5 g metallik natriyni,

qismlarga bo'lib 1000 sm^3 hajmli o'lchov kolbasida 150 sm^3 metanolda, muzli suvda sovutilgan holda eritiladi. Metallik natriy tortimi to'liq eritilgach, eritmaning hajmi benzol yoki toluol bilan o'lchov kolbaning belgisigacha suyultiriladi.

Tayyorlangan natriy metilat eritmasi benzoy kislotasining standart eritmasi bilan, yuqorida NaOH eritmasini standartlangani kabi standartlanadi. Titrlash jarayonini umumiy holda quyidagi reaksiya bilan ifodalash mumkin:

$$C_6H_5COOH+CH_3ONa=C_6H_5COONa+CH_3OH$$

Kimyoviy jarayon quyidagicha ifodalanadi:

$C_6H_5COOH+CH_3OH=C_6H_5COO^-+CH_3OH^+_2$ (standart eritma)
$CH_3ONa=Na^++CH_3CO^-$ (standart eritma)
$CH_3OH^+_2+CH_3O^-=2CH_3OH$ (titrlash reaksiyasi)

Oxirgi reaksiyada, erituvchi (metanol) metiloniy kationidan asl holiga (regeneratsiya bo'lib) qaytmoqda.

Titrant sifatida tetraetilammoniy gidroksidi qo'llansa, $(C_2H_5)_4NOH$ bu eritmani tayyorlash uchun avval tetraetilammoniy iodidning $(C_2H_5)_4NI$ metanoldagi eritmasi tayyorlanadi va kumush oksidi qo'shib silkitiladi. Hosil bo'lgan kumush iodid cho'kmaga ajra-lib, eritmada tetrametilammoniy gidroksidi qoladi. Kumush yodid cho'kmasi ajra-tib olinadi, tetraetilammoniy gidroksid eritmasi benzol bilan suyulti-riladi va timol ko'ki indikatori vositasida yoki potensio-metrik usul-da kislotaning aniq tortimidan tayyorlangan standart eritma bo'yicha standartlanadi.

Atseton, dimetilsulfoksid, dioksan, izopropanol, metanol, etilketon, nitrometan, tretbutanol kabi *differensirlovchi erituvchilarda,* titrant sifatida HCl ning metanoldagi, glikollar aralashmasidagi eritmasi yoki $HClO_4$ ning nitrometan, metanol, glikollar aralashmasidagi eritmasidan foydalanish tavsiya etiladi.

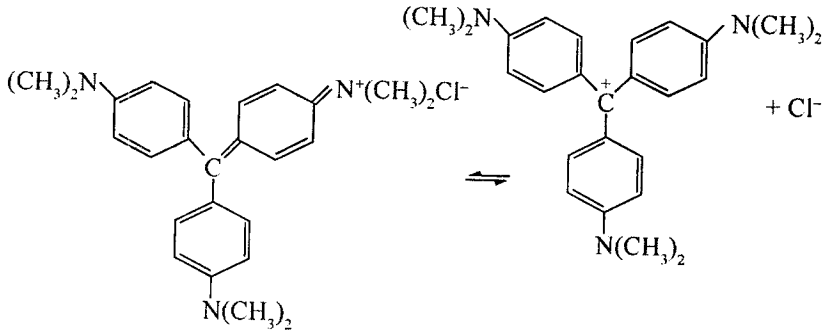
7.6. TITRLASHNING SO'NGGI NUQTASINI ANIQLASH

Suvsiz erituvchilarda titrlashning so'nggi nuqtasi vizual indikatorli usulda yoki afzalroq potensiometrik titrlash usulida aniqlanadi.

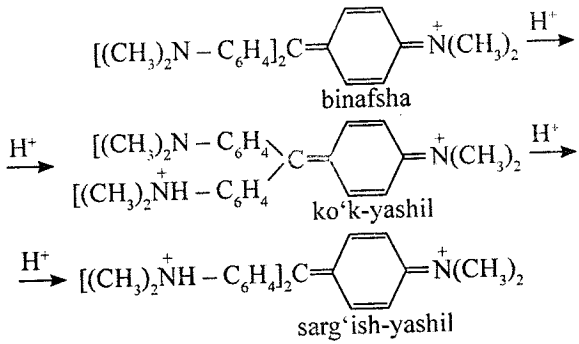
TSNni vizual indikatorli usulda aniqlash uchun qator kislota-asosli indikatorlar qo'llanadi.

Asos xossasiga ega bo'lgan moddalarni kislotali erituvchilarda titrlash uchun dimetilaminoazobenzol, kristallik binafsha, malaxit yashili, metil binafshasi, neytral qizili, tropeolin OO, xinalizarin qizili, sudan III indikatorlar qo'llanadi.

Kristallik binafsha (kristallviolet) – geksametil-p-rozanilinxlorid – asosli xossaga ega moddalarni suvsiz muhitda titrlashda ko'p qo'llanadi. Bu kislota-asosli indikator trifenilmetan bo'yoqlari guruhiga kiradi (3-bob, 3.8.2-bo'limga qaralsin). Eritmada kristallik binafshaning 2 xil tautomer shakli orasida quyidagi muvozanat mavjud:



Suvsiz muhitda titrlanganda muhitning kislotaligi ortishi bilan kristallik binafsha rangi binafshadan (ishqoriy muhit), ko'k-yashilga (neytral muhit) va so'ngra sarg'ish-yashilga (kislotali muhit) o'tadi. Bunday rang o'zgarishlar azot atomiga proton birikishi oqibatida xromofor guruhining o'zgarishi bilan izohlanadi:



Kristallik binafshaning boshqa tautomer shaklidagi o'zgarishlarni ham shu kabi tasvirlash mumkin. Indikatorning ikkala tautomer shakli va ularning protonlashgan shakllari muvozanatda bo'lgani sababli muvozanatning umumiy tasviri ancha murakkab.

Kristallik binafsha ko'p hollarda, jumladan, akrixin, dibazol, dimedrol, karbaxolin, kodein fosfat, kokain gidroxlorid, kotarnin xlorid, kofein, morfin gidroxlorid, nikotinamid, oksilidin, piridoksin gidroxlorid, rezerpin, salsozin gidroxlorid, tifen, tropatsin, ftivazid, xloratsizin, etilmorfin gidroxlorid, efedrin gidroxlorid va boshqa qator preparatlarni aniqlashda qo'llanadi.

Kristallik binafsha kristallari yaltiroq bronza tusli bo'lib, uning kristallik kukuni esa to'q yashil rangli bo'ladi. Suvda, 95% li etanolda va suvsiz sirka kislotada eriydi.

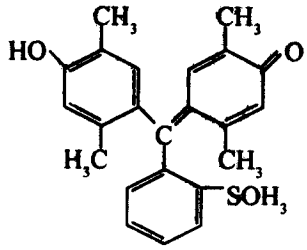
Indikator eritmasi 0.1g kristallik binafshani 100 sm^3 suvsiz sirka kislotada eritib tayyorlanadi.

Asos xossasiga ega bo'lgan moddalarni suvsiz muhitda titrlash uchun boshqa indikatorlar kam qo'llanadi.

Aralashmadagi asoslarni alohida-alohida differensirlovchi erituvchilarda titrlash uchun, shuningdek ba'zi aproton erituvchilarda (atsetonitril, benzol, dioksan, spirtlar, toluol, xlorbenzol, xloroform etilatsetat) titrlanganda metil qizil, metiloranj, n-naftolbenzein kabi indikatorlar qo'llanadi.

Kislota xossali moddalar asosli erituvchilarda titrlanganda bromtimol ko'ki, n-gidroksiazobenzol, n-naftolbenzein, o-nitroanilin, timol ko'ki (ko'p hollarda), timolftalein indikatorlari qo'llanadi.

Timol ko'ki yoki timolsulfoftalein indikatori



ko'pincha kislota xossali moddalarni suvsiz muhitda titrlashda qo'llansa-da, ba'zan asos xossali moddalarni titrlashda ham qo'llanadi. Mazkur indikator trifenilmetan bo'yoqlariga mansub.

Eritmani kislotali xossasi kamayaborgan sari timol ko'ki qizil rangini avval sariqqa (birinchi o'tish), keyin sariqdan ko'kka (ikkinchi o'tish) o'zgartiradi.

Timol ko'ki kislotalarni suvsiz muhitda ishqoriy metall alkogolyatlari yoki tetraetilammoniy gidroksid bilan benzol, butilamin, dimetilformamid, piridin, uchlamchibutanol va boshqa erituvchilarda aniqlashda eng yaxshi indikatorlardan hisoblanadi.

Timol ko'ki kristall holidagi jigarrang kukun, suvda yomon eriydi va sariq eritma hosil qiladi, 95% li etanol, efir, suvsiz sirka kislotada eriydi, suyultirilgan ishqoriy eritmalarda esa yaxshi eriydi va to'q ko'k rangli eritma hosil qiladi.

Indikator sifatida timol ko'kining suv, metanol, dimetilformamiddagi eritmasi ishlatiladi.

Indikatorning suvdagi ishqoriy eritmasini tayyorlash uchun xovonchada 0,1 g timol ko'kini, 4,3 sm^3 0,05 mol/dm^3 natriy gidroksid eritmasi bilan yangi qaynatib sovutilgan 200 sm^3 suvda eritiladi.

Indikatorning metanoldagi eritmasini 0,3g timol ko'kini 100 sm^3 metanolda eritib tayyorlanadi.

Indikatorning dimetilformamiddagi eritmasi 1g timol ko'kining tarkibida suv miqdori 0,05% dan oshmagan 100 sm^3 dimetilformamidda eritib tayyorlanadi.

Kislotalarni suvsiz muhitda aniqlashda boshqa indikatorlar timol ko'kiga nisbatan kam qo'llanadi.

Differensirlovchi (atseton, atsetonitril, uchlamchi–butanol, metil-

izobutilketon, metiletilketon) erituvchilarda kislotalarni alohida-alohida titrlash uchun azobinifsha, bromtimol ko'ki, n-gidroksiazobenzol, timol ko'ki indikatorlari qo'llanadi.

7.7. SUVSIZ MUHITDA KISLOTA-ASOSLI TITRLASHNING QO'LLANISHI

Suvsiz muhitda kislota-asosli titrlash usulida ko'pchilik asos xossasiga yoki kislota xossasiga ega bo'lgan moddalar aniqlanadi. Ko'p hollarda suvsiz muhitda titrlash potensiometrik usulda bajariladi.

Asos xossasiga ega bo'lgan moddalarni titrlash.

Asos sifatida tarkibida azot bo'lgan geterotsiklik birikmalar, amidlar, aminlar, ularning tuzlari, to'rtlamchi ammoniy asoslar, organik va mineral kislotalarning ishqoriy tuzlari titrlanadi. Masalan, suvsiz sirka kislotada NaCl, NaBr, NaJ, $NaNa_3$, Na_2SO_4 natriy atsetat, benzoy, tartrat, limon, salitsil kislotalarning natriyli tuzlari va qator dori moddalar – adrenalingidrat va noradrenalingidrat, kodeinfosfat, metionin, nikotinamid, rezerpin, tiamin xlorid, etionamid, efedrin gidroxlorid va boshqalar titrlab aniqlanadi.

Kofein kabi juda kuchsiz asoslar titrlanganda erituvchi sifatida sirka angidridning benzol bilan aralashmasi qo'llanadi.

Misol tariqasida anilinni $C_6H_5NH_2$ suvsiz sirka kislotadagi perxlorat kislota $HClO_4$ bilan titrlashni ko'rib chiqamiz. Kristall binafsha indikatori qo'llanganda T.S.N. da eritmaning rangi binafshadan ko'k-yashilga o'zgaradi.

Titrlash reaksiyasining umumiy tasviri

$$C_6H_5NH_2+HClO_4=C_6H_5NH^+{}_3+ClO^-{}_4$$

Kimyoviy jarayon mohiyati quyidagicha.

Aniqlanuvchi modda-anilinning suvsiz sirka kislotadagi eritmasida anilinni asos sifatida ionlanish muvozanati qaror topadi.

$$C_6H_5NH_2 + CH_3COOH=\underbrace{C_6H_5NH^+{}_3 \cdot CH_3COO^-}_{\text{ion juft}}$$

Asos molekulasining ionlanishidan hosil bo'lgan kation va anion, erituvchi sirka kislotaning dielektrik doimiysi (ε=6,2) juda kichik bo'lgani sababli, ion juftini hosil qiladi va shu sababdan kation $C_6H_5NH^+_3$ va anion CH_3COO^- elektrostatik tortishuv kuchi bilan bir-biriga tortilib turadi.

Titrant perxlorat $HClO_4$ kislotasini suvsiz sirka kislotadagi eritmasida perxlorat kislota dissotsiatsiyasining muvozanati qaror topib, atsetoniy kationi hosil bo'ladi:

$$HClO_4 + CH_3COOH = \underset{\text{atsetoniy kationi}}{CH_3COOH_2^+} + ClO_4^-$$

Aniqlanuvchi modda – anilin eritmasiga titrant qo'shilganda yuqorida ko'rsatilgan ion-jufti va atsetoniy kationi orasida quyidagi reaksiya boradi:

$$C_6H_5NH^+_3 \cdot CH_3COO^- + CH_3COOH^+_2 = C_6H_5NH^+_3 + 2CH_3COOH$$

ya'ni erituvchi molekulasining regeneratsiyasi sodir bo'ladi.

Qo'shilgan titrant $HClO_4$ miqdoriga teng atsetoniy kationlarining miqdori eritmadagi ion-juftlar miqdoriga, ya'ni dastlabki eritmadagi aniqlanuvchi modda anilin miqdoriga ekvivalent

$$n(C_6H_5NH_2) = n(CH_3COOH^+_2) = n(HClO_4)$$

Titrlashga sarflangan perxlorat kislota miqdorini bilgan holda, dastlabki eritmadagi anilinning massasini va konsentratsiyasini hisoblash mumkin.

Galogen vodorod kislotalarning tuzlari (xlorid, bromid, yodidlar) suvsiz sirka kislota muhitida galogenid - ionlarni barqaror kompleks-larga bog'lovchi simob(II) atsetat ishtirokida perxlorat kislota eritmasi bilan titrlanadi. Masalan, xloridlar KatCl (bunda Kat^+ – anorganik yoki organik kation) bilan quyidagi reaksiya boradi

$$2KatCl + Hg(CH_3COO)_2 = HgCl_2 + 2Kat^+ + 2CH_3COO^-$$

Suvsiz sirka kislotaning dielektrik doimiysi kichik bo'lgani uchun, katta hajmli organik kation bilan atsetat-anioni ion-juft hosil qiladi.

Ajralib chiqqan atsetat-ionlarining miqdori aniqlanuvchi eritmadagi xlorid anionlarining miqdoriga ekvivalent.

Titrlanuvchi eritmaga titrant qo'shilganda atsetat-ionlari quyidagi reaksiya natijasida

$$HClO_4+CH_3COOH=ClO^-_4+CH_3COOH^+_2$$

Titrant eritmasidagi atsetoniy kationlari bilan regeneratsiyalanadi

$$CH_3COO^- + CH_3COOH_2^+ = 2CH_3COOH$$

Umumlashgan holda reaksiyani quyidagicha keltirish mumkin:

$$2KatCl+2HClO_4+Hg(CH_3COO)_2=2KatClO_4+HgCl_2+2CH_3COOH$$

Reaksiyaga kirishgan atsetoniy-ionlarining miqdori hosil bo'lgan atsetat-ionlari va sarflangan perxlorat kislota miqdoriga ekvivalent

$$n(HClO_4)=n(CH_3COOH^+_2)=n(CH_3COO^-)=n(KatCl)$$

Shularga asoslanib aniqlanuvchi eritmadagi KatCl massasi va konsentratsiyasini hisoblash mumkin.

Efedrin gidroxlorid, tiamin gidroxlorid, dimedrol va boshqa dori preparatlari aynan shu tarzda aniqlanadi.

Kislota xossasiga ega bo'lgan moddalarni titrlash.

Aminokislotalar, karbonkislotalar, galogenvodorod kislotalar, kislota angidridlari, barbituratlar, sulfonamidlar, fenollar, metiltiouratsil, ftalazol, furadonin, dikumarin va boshqa farmatsevtik preparatlar kislotalar kabi titrlanadi.

Yuqorida ko'rsatilganidek kislota xossasiga ega bo'lgan moddalar dimetilformamid, n-butilamin, piridin, etilendiamin va boshqa asos xususiyatli erituvchilarda titrlanadi.

Masalan, fenolni C_6H_5OH etilendiamin $H_2NCH_2CH_2NH_2$ muhitida natriy metilat bilan titrlash quyidagicha boradi:

$$C_6H_5OH+H_2NCH_2CH_2NH_2=C_6H_5O^-+H_2NCH_2CH_2NH^+_3$$

Natijada dastlabki fenol miqdoriga ekvivalent miqdorda etilendiammoniy $H_2NCH_2CH_2NH^+_3$ kationi hosil bo'ladi.

Titrant – etilendiaminda eritilgan metilat natriy eritmasida elektrolitik dissotsiatsiya natijasida metilat-anionini hosil qiladi:

$$CH_3ONa=Na^++CH_3O^-$$

Titrant titrlanuvchi fenol eritmasiga qo'shilganda etilendiammoniy kationi va metilat-anioni o'zaro reaksiyaga kirishadi:

$$H_2NCH_2CH_2NH^+_3+CH_3O^-=NH_2CH_2CH_2NH_2+CH_3OH$$

Erituvchi – etilendiamin molekulasi asliga qaytadi (regeneratsiya). Umumlashgan holda reaksiyani quyidagicha keltirish mumkin:

$$C_6H_5OH + CH_3ONa = C_6H_5ONa + CH_3OH$$

Boshqa kislotalarni suvsiz muhitda titrlanish jarayonlarini ham shu kabi tasvirlash mumkin.

7.8. YETTINCHI BOB UCHUN MISOLLAR VA MASALALAR

7.8.1. Misollar

1. Suvsiz sirka kislota muhitida alanin $H_2N–CH(CH_3)–COOH$ aminokislotasini asos sifatida perxlorat kislotasini $HClO_4$ suvsiz sirka

kislotadagi eritmasi bilan titrlashning kimyoviy mohiyatini tavsiflang.

Yechilishi. Alanindagi karboksil guruhining COOH kislotali dissotsiatsiyasi suvsiz sirka kislota muhitida pasaygan, ayni holda alaninning amino guruhiga xos asosli xossa kislotali muhitda aksincha ortgan. Shuning uchun alanin sirka kislota muhitida asos kabi titrlanadi. Reaksiyani quyidagi umumiy ko'rinishda yozish mumkin:

$$H_2NCH(CH_3)COOH+HClO_4=H_3N^+CH(CH_3)COOH+ClO^-_4.$$

Yuqorida bayon etilganidek, alanin suvsiz sirka kislotada eritilganda asos kabi ionlashib, suyuq suvsiz sirka kislotaning dielektrik doimiysi kichik bo'lgani sababli, ion juftini hosil qiladi:

$$H_2NCH(CH_3)COOH+CH_3COOH=H_3N^+CH(CH_3)COOH\cdot CH_3COO^-$$

erituvchi ion-jufti

Perxlorat kislota suvsiz sirka kislotada (titrant eritmasi) kislota sifatida dissotsilanib atsetoniy kationini hosil qiladi:

$$HClO_4+CH_3COOH=ClO^-_4+CH_3COOH^+_2$$

erituvchi atsetoniy kationi

Titrant eritmasi aniqlanuvchi alanin eritmasiga qo'shilganda atsetoniy kationi ion juft atsetat-ioni bilan ta'sirlashib:

$$CH_3COOH^+_2+CH_3COO^-\rightarrow 2CH_3COOH$$

Erituvchi molekulasi regeneratsiyalanadi.

2. Kaliy atsetatni CH_3COOK asos sifatida perxlorat kislotani suvsiz sirka kislotadagi eritmasi bilan titrlash jarayonining kimyoviy mohiyatini tavsiflab bering.

Yechilishi. Umumiy reaksiya:

$$CH_3COOK+HClO_4=CH_3COOH+KClO_4$$

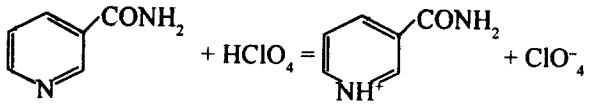
Jarayonning kimyoviy mohiyati quyidagicha: titrlanuvchi – kaliy atsetat eritmasida $CH_3COOK=CH_3COO^-+K^+$.

Titrant eritmasida: $HClO_4+CH_3COOH=ClO^-_4+CH_3COOH^+_2$.

Titrlash reaksiyasi: $CH_3COO^-+CH_3COOH^+_2=2CH_3COOH$.

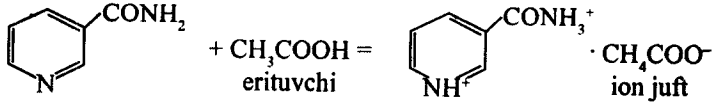
3. Nikotinamidni asos sifatida perxlorat kislotaning suvsiz sirka kislotadagi eritmasi bilan titrlash jarayonining kimyoviy mohiyatini tavsiflang.

Yechilishi. Kislotali erituvchi muhitida nikotinamid asos kabi titrlanadi:



Kimyoviy jarayonning mohiyati quyidagicha

Titrlanuvchi modda eritmasida:

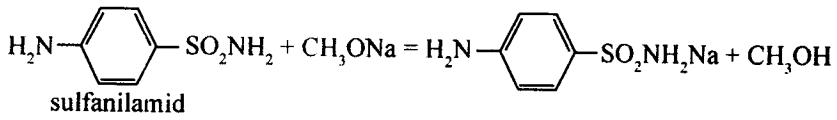


Titrant eritmasida: $HClO_4+CH_3COOH=ClO^-_4+CH_3COOH^+_2$

Titrlash reaksiyasi: $-CH_3COOH^+_2+CH_3COO^-$ (ion-juftidan) = $=2CH_3COOH$

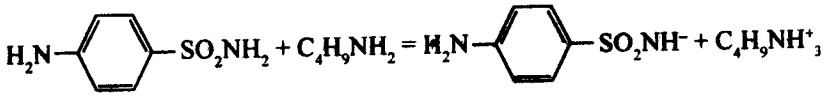
4. Sulfanilamidni kuchsiz kislota sifatida asosli erituvchi butilamin C_4HgNH_2 muhitida natriy metilat eritmasi bilan titrlash jarayonini tavsiflang.

Yechilishi. Umumiy reaksiya:



Titrlash jarayonining kimyoviy tavsifi quyidagicha:

Aniqlanuvchi modda-sulfanilamidning asosli eritmada kislota xossasi kuchayadi va kislota sifatida dissotsilanib butilammoniy $C_4H_9NH^+_3$ kationini hosil qiladi:



Titrant - natriy metilatning butilamindagi eritmasida natriy metilat ionlashib metilat-anionini hosil qiladi:

$$CH_3ONa = CH_3O^- + Na^+$$

Titrlash reaksiyasi:

$$C_4H_9NH_3^+ + CH_3O^- = C_4H_9NH_2 + CH_3OH$$

Erituvchining molekulasi regeneratsiyalanadi.

5. Butilammoniy xloridni $C_4H_9NH_3^+Cl^-$ kuchsiz kislota sifatida asosli erituvchi – etilendiamin ishtirokida natriy metilat eritmasi bilan titrlash jarayonining kimyoviy mohiyatini tavsiflang.

Yechilishi. Umumiy reaksiya:

$$C_4H_9NH_3^+Cl^- + CH_3ONa = C_4H_9NH_2 + CH_3OH + NaCl$$

Kimyoviy jarayonning mohiyati:

Titrlanuvchi moddaning etilendiamindagi eritmasida:

$$\underset{\text{erituvchi}}{C_4H_9NH_3^+Cl^-} + H_2NCH_2CH_2NH_2 = C_4H_9NH_2 + \underset{\text{etilendiammoniy kationi}}{H_9\overset{+}{N}CH_2CH_2NH_2} + Cl^-$$

Natriy metilat eritmasida:

$$CH_3ONa = CH_3O^- + Na^+$$

Titrlash reaksiyasi:

$$CH_3O^- + H_3\overset{+}{N}CH_2CH_2NH_2 = CH_3OH + H_2NCH_2CH_2NH_2$$

6. m=0.0985 g metiltiouratsil $C_5H_6N_2OS$ preparati (molekular

massasi 142.127) asosli erituvchi – dimetilformamidning $(CH_3)_2NCHO$ 30 sm^3 hajmida eritilib, kuchsiz kislota sifatida natriy metilatning dimetilformamiddagi 0,1000 mol/dm^3 eritmasi bilan timol ko'ki indikatori ishtirokida eritmada ko'k rang paydo bo'lguncha titrlandi. Titrlash uchun 6.85 sm^3 titrant sarflandi. Titrlash jarayonining kimyoviy mohiyatini tavsiflang va tahlil etilayotgan preparat tarkibidagi metiltiouratsilning massasi va foiz miqdorini hisoblang.

Yechilishi. Metiltiouratsilni natriy metilat bilan asosli erituvchi – dimetilformamidda titrlash jarayonida quyidagi reaksiya sodir bo'ladi:

$$C_5H_6N_2OS+CH_3ONa=C_5H_5N_2OSNa+CH_3OH$$

a) titrlash jarayonining kimyoviy mohiyati:

Aniqlanuvchi moddaning eritmasida metiltiouratsil kuchsiz kislota kabi ionlashadi:

$$\underset{\text{erituvchi}}{C_5H_6N_2OS+(CH_3)_2NCHO}=C_5H_5N_2OS^-+(CH_3)_2N^+HCHO$$

Titrant eritmasida natriy metilat quyidagicha dissotsilanadi:

$$CH_3ONa=CH_3O^-+Na^+$$

Titrlash jarayonida

$$(CH_3)_2N^+HCHO+CH_3O^-=(CH_3)_2NCHO+CH_3OH$$

Erituvchining molekulasi regeneratsiyalanadi.

b) Metiltiouratsilning (titrlanuvchi X modda) massasi va preparatdagi foiz miqdorini natriy metilat (titrant T) eritmasi bilan titrlash natijalari asosida hisoblaymiz. Ekvivalentlar qonuniga binoan:

$$n(X) = n(T)$$
$$c(X)\,V(X) = c(T)\,V(T)$$
$$c(X) = c(T)\,V(T)/V(X)$$

Bunda c(T) = $c(CH_3ONa)$ = 0,100 mol/dm^3 V(T) = 6,85 sm^3 = 0,00685 dm^3; V(X) = 30 sm^3 = 0.030 dm^3

Keltirilgan qiymatlarni oxirgi tenglamaga qo'yib, tahlil etiluvchi eritmadagi metitioluratsilning konsentratsiyasini hisoblaymiz:

$$c(X)=0,1000\cdot0,00685 / 0,030=0,0228 \text{ mol/ } dm^3$$

metitioluratsilning massasi m(X):

$$m(X)=c(X)M(X)V(X)=0,0228\cdot142,127\cdot0,030=0,0972 \text{ g}$$

bunda metitioluratsilning molar massasi M(X)=142,127

Metitioluratsilni foiz miqdori W %

$$W\%=m(X)\cdot100\% / m=0,0972\cdot100\% / 0,0985=98,68\%$$

7.8.2. Masalalar

1. 0.1000 g pirazinamid $C_5H_5N_3O$ (molar massasi 12311) tortimini 50 sm^3 sirka angidridida eritib, asos sifatida perxlorat kislotani $HClO_4$ muzlagan sirka kislotadagi eritmasi bilan potensiometrik usulda titrlandi. Titrantni $HClO_4$ pirazinamid bo'yicha titrimetrik hisob omili $t(HClO_4/C_5H_5N_3O)$=0,01231 g/sm^3. Titrlash uchun 8.0 sm^3 titrant sarflandi. Titrlash jarayonining kimyoviy mohiyatini tavsiflang. Tahlil etiluvchi eritmadagi pirazinamidning massasi, molar konsentratsiyasi, titri hamda preparat tarkibidagi foiz miqdorini hisoblang.

Javobi: 0,09848 g; 0,0160 mol/dm^3; 0,001970 g/sm^3; 98.48%.

2. Molekular massasi 351,41 bo'lgan meloksikam $C_{14}H_{13}N_3O_4S_2$ preparatining 285 mg tortimi 5 sm^3 chumoli kislotasida eritilib, 50 sm^3 suvsiz sirka kislotasi qo'shib aralashtirildi. Hosil bo'lgan eritma perxlorat kislotaning $HClO_4$ suvsiz sirka kislotadagi 0,1000 mol/ dm^3 standart eritmasi bilan potensiometrik usulda titrlandi. Titrlash uchun 7,97 sm^3 titrant sarf bo'ldi. Titrlash jarayonining kimyoviy mohiyatini tavsiflang. Tahlil etiluvchi eritmadagi meloksikamning

molar konsentratsiyasi, titri, massasi hamda preparat tarkibidagi foiz miqdorini hisoblang. Meloksikam bir negizli asos kabi titrlanadi.

Javobi: 0.0145 mol/dm³; 0,005092 g/sm³; 0.2801 g; 98.28%.

3. Tarkibida 98,95% flukonazol $C_{13}N_{12}F_2N_6O$ (molar massasi 306,27) bo'lgan preparatning 0,5000 g tortimi 70 sm^3 suvsiz sirka kislotada eritildi. Tayyorlangan eritma $HClO_4$ ni suvsiz sirka kislotadagi standart eritmasi bilan potensiometrik usulda titrlanganda 16,15 sm^3 titrant sarflandi. Titrlash jarayonining kimyoviy mohiyatini tavsiflang. Titrant – perxlorat kislota eritmasining konsentratsiyasi, aniqlanuvchi flukonazol bo'yicha titrimetrik hisob omilini t($HClO_4/C_{13}N_{12}F_2N_6O$) flukonazol bir negizli asos sifatida titrlanishini e'tiborga olib hisoblang.

Javobi: 0,1000 mol/dm³; 0,030635 g/dm³sm³.

4. Koffedon preparati (tabletkasi) tarkibidagi propiofenazon $C_{14}H_{18}N_2O$ (molar massasi 230.3) miqdorini aniqlash uchun har birining massasi 630 mg bo'lgan uchta tabletka xovanchada yanchildi. Hosil bo'lgan massa 10 sm^3 sirka angidridi bilan 75 sm^3 etilenxlorid aralashmasida eritilib, kristall binafsha indikatori ishtirokida titrit($HClO_4/C_{14}H_{18}N_2O$)=0.02303 g/sm^3 bo'lgan $HClO_4$ ning suvsiz sirka kislotadagi eritmasi bilan titrlandi. Titrlash uchun 0,1 mol/dm^3 $HClO_4$ eritmasidan V_{HClO_4}=9,12 sm^3 sarflandi. Propiofenazon bir negizli asos sifatida titrlanishini hisobga olgan holda titrlash jarayonining kimyoviy mohiyatini tavsiflab bering. Koffedon preparatining bitta tabletkasidagi propiofenazon massasini (milligrammda) va preparat tarkibidagi propiofenazonning foiz miqdorini hisoblang.

Javobi: 210,03 mg; 33.34%.

5. Tarkibida geksobarbital $C_{12}H_{16}N_2O_3$ (molar massasi 236.139) bo'lgan preparatning 0,1950 g miqdori 10 sm^3 dimetilformamidda $(CH_3)_2NCHO$ eritilib timol ko'k indikatori ishtirokida titrlanuvchi eritmada ko'k rang hosil bo'lguncha 0.1000 mol/dm^3 natriy metilat CH_3ONa eritmasi bilan titrlandi. Titrlash uchun 8,15 sm^3 titrant sarflandi. Titrlash jarayonining kimyoviy mohiyatini tavsiflang. Geksabarbitalning massasi, tahlil etiluvchi preparat tarkibidagi foiz miqdori va natriy metilat eritmasini geksabarbital bo'yicha titrimetrik hisob omilini t(CH_3ON a/$C_{12}H_{16}N_2O_3$) hisoblang.

Javobi: 0.1926 g; 98.77%; 0.02363 g/sm³.

6. Preparat tabletkasi tarkibidagi barbitalning $C_8H_{12}N_2O_3$ (molar massasi 184.107) reglamentlangan (chegaralangan) miqdori 0,238-0,263 g. Tahlil uchun yanchilgan preparatning 0,6 g tabletka massasiga teng miqdori olinib, 10 sm^3 timol ko'ki bo'yicha neytrallangan dimetilformamidni $(CH_3)_2NCHO$ benzol bilan (1:3 nisbatdagi) aralashmasida eritildi va timol ko'ki indikatori ishtirokida NaOH ni metanol va benzol aralashmasidagi 0.1000 mol/dm^3 standart eritmasi bilan eritma ko'k rangga kirguncha titrlandi. Titrlash uchun 8.14 sm^3 titrant sarflandi. Titrlash jarayonining kimyoviy mohiyatini tavsiflang. Bitta tabletkadagi barbital massasini va uni reglamentlangan qiymatga mosligini aniqlang.

Javobi: 0.250 g, barbitalning aniqlangan miqdori chegaralangan miqdorga mos keladi.

7. Perxlorat kislotani suvsiz sirka kislotada tayyorlangan eritmasining nazariy konsentratsiyasi 0,1000 mol/dm^3 bo'lishi talab etiladi. Perxlorat kislotani tayyorlangan eritmasini standartlash uchun molar massasi 204,22 bo'lgan kaliy gidroftalatning $C_8H_5O_4K$ 0,1495g massasi 20 sm^3 suvsiz sirka kislotada eritildi va tayyorlangan eritma ikki tomchi kristalli binafsha indikatori ishtirokida eritmani dastlabki binafsha rangi havorang – yashilga o'tguncha perxlorat kislotaning standartlanayotgan eritmasi bilan titrlandi. Indikator bilan ta'sirlashuvga sarf bo'ladigan titrant hajmini hisobga olish uchun puch tajriba o'tkazildi. Titrant hajmiga tuzatma hisobga olingan holda titrlash uchun 7.43 sm^3 $HClO_4$ eritmasi sarflangani aniqlandi. Perxlorat kislota eritmasining amaldagi konsentratsiyasi, titri va tuzatma koeffitsiyenti F ni hisoblang.

Javobi: 0,0985 mol/dm^3; 0,009897 g/sm^3; F=0.985.

8. Standartlanishi lozim bo'lgan natriy metilatning metanoldagi eritmasini nazariy konsentratsiyasi 0,1000 mol/dm^3 bo'lmog'i kerak. Tayyorlangan natriy metilat eritmasini benzoy kislota C_6H_5COOH bo'yicha (molar massasi 122.12) standartlash uchun 0,1012 g benzoy kislota 20 sm^3 timol ko'ki bo'yicha neytrallangan dimetilformamidda eritilib, standartlanayotgan natriy metilat eritmasi bilan timol ko'ki indikatorning sariq rangi ko'karguncha titrlandi. Titrlash uchun 8.21

sm^3 natriy metilat eritmasi sarflandi. Natriy metilat eritmasini amaldagi molar konsentratsiyasi, titri va tuzatma koeffitsiyenti Fni hisoblang.

Javobi: 0,1009 mol/dm³; 0,005450 g/sm³; F=1,009.

9. Titrant sifatida foydalanish maqsadida tetraetilammoniy gidroksidni 1:4 hajmiy nisbatdagi metanol va benzol aralashmasida eritildi. Eritmaning nazariy molar konsentratsiyasi 0,1000 mol/dm³. Tayyorlangan eritmani benzoy kislota C_6H_5COOH (molar massasi 122,12) bo'yicha standartlash uchun 0,0998 g benzoy kislotaning 5 sm^3 metanolni 20 sm^3 atseton bilan (dastlab timol ko'ki bo'yicha neytrallangan) aralashmasidagi eritmasi timol ko'ki indikatorining eritmadagi rangi ko'kka o'tguncha tetraetilammoniy gidroksid eritmasi bilan titrlandi. Titrlash uchun 8,14 sm^3 tetraetilammoniy gidroksid eritmasi sarf bo'ldi. Tetraetilammoniy eritmasining amaldagi konsentratsiyasi, titri va konsentratsiya tuzatma koeffitsiyentini *F* hisoblang.

Javobi: 0,1004 mol/dm³; 0,0014776 g/sm³; *F*=1,004.

10. Farmatsevtik tahlilda eritmadagi aniqlanuvchi modda massasini aniqlash uchun suvsiz erituvchi muhitida titrlanganda hisoblash uchun titrimetrik hisob omili (aniqlanuvchi modda bo'yicha titr) tuzatma koeffitsiyent F hisobga olingan holda qo'llanadi. Quyida keltirilgan moddalar bo'yicha tuzatma koeffitsiyent *F*=0,992 bo'lgan 0,1000 mol/dm³ perxlorat kislota eritmasini titrimetrik hisob omilini hisoblang: adrenalin gidrotartrat, $C_9H_{12}NO_3 \cdot C_4H_6O_6$, amidopirin $C_{13}H_{17}NO_3$ aminazin, $C_{17}H_{19}ClN_2S \cdot HCl$, atropin sulfat $(C_{17}H_{23}NO_3)_2 \cdot H_2SO_4$, dibazol, $C_{14}H_{12}N_2 \cdot HCl$, dimedrol $C_{17}H_{21}NO \cdot HCl$, diprazin $C_{17}H_{20}N_2S \cdot HCl$, kaliy atsetat CH_3COOK, kodein fosfat $C_{18}H_{21}NO_3 \cdot H_3PO_4$, kokain gidroxlorid $C_{17}H_{21}NO_4 \cdot HCl$, kofein $C_8H_{10}N_4O_2$, morfin gidroxlorid $C_{17}H_{19}NO_3 \cdot HCl$, naftizin $C_{14}H_{14}N_2 \cdot HNO_3$, nikotinamid $C_6H_6N_2O$ oksilidin $C_{14}H_{17}NO_2 \cdot HCl$ promedol $C_{17}H_{25}NO_2 \cdot HCl$, rezerpin $C_{33}H_{40}N_2O_9$, salsozin gidroxlorid $C_{11}H_{15}NO_2 \cdot HCl$, tiamin xlorid $C_{12}H_{17}ClN_4OS \cdot HCl$, tifen $C_{20}H_{25}NOS \cdot HCl$, ftivazid $C_{14}H_{13}N_3O_3$, xingamin $C_{18}H_{26}ClN_3 \cdot 2H_3PO_4$ efedrin gidroxlorid $C_{10}H_{15}NO \cdot HCl$,

Javobi: 0,03306; 0,02294; 0,03525; 0,06714; 0,02427; 0,02895; 0,03183; 0,009736; 0,03942; 0,03371; 0,01926; 0,03192; 0,02711; 0,01211; 0,02657; 0,03093; 0,06038; 0,02279; 0,01673; 0,03611; 0,02691; 0,02559; 0,02001 g/sm³.

11. Suvsiz muhitda titrlashda natriy metilat eritmasini geksobarbital $C_{12}H_{16}N_2O_3$ va metil uratsil $C_5H_6N_2OS$ bo'yicha titrimetrik hisob omili mos ravishda 0,02391 va 0,01439 g/sm^3. Agar konsentratsiyaning tuzatma koeffitsiyenti F=1,012 bo'lsa, natriy metilat eritmasini nazariy konsentratsiyasini hisoblang.

Javobi: *0,1 mol/dm^3*.

II. USKUNAVIY (FIZIK VA FIZIK-KIMYOVIY) TAHLIL USULLARI

USKUNAVIY (FIZIK VA FIZIK-KIMYOVIY) TAHLIL USULLARINING UMUMIY TASNIFI

Tahlilning fizik va fizik-kimyoviy usullari, o'lchanadigan fizik xossaning qiymati moddaning sifat va miqdoriy tarkibiga bog'liqligiga asoslangan. Moddaning fizik xossasi turli asbob uskunalar vositasida o'lchangani sababli bunday usullar turkumi – *uskunaviy usullar* deb ataladi.

Fizik va fizik-kimyoviy tahlil usullarini tasnifi

Mazkur tasnif tahlil etilayotgan tizim yoki moddani qanday fizik xossasi o'lchanishiga asoslangan.

Optik usullar – moddani (yoki eritmani) optik xususiyalarini o'lchashga asoslangan.

Xromatografik usullar – aralashmadagi moddalarni sorbsion (sorbentga shimilish) xususiyatlarini farqlanishiga asoslangan.

Elektrokimyoviy usullar – tahlil etilayotgan tizimni elektrokimyoviy xossalarini o'lchashga asoslangan.

Radiometrik usullar – moddaning radioktiv xossasini o'lchashga asoslangan.

Termik usullar – tegishli jarayonlarning issiqlik effektlarini o'lchashga asoslangan.

Mass-spektrometrik usullar – moddaning ionlashgan bo'laklari massasini aniqlashga asoslangan. Tahlilni ultratovush, magnitokimyoviy piknometrik va boshqa usullari ham mavjud.

Fizik va fizik-kimyoviy (uskunaviy) tahlil usullarini umumiy afzallik va kamchiliklari:

A) Aniqlanuvchi moddaning ochilish minimumi ($1 - 10^{-9}$ m kg)

va chegaraviy konsentratsiyasi (~ 10^{-12} g/sm^3) ni tashkil etadi, ya'ni yuqori sezgirlikka ega

B) Fizik xossani eritma konsentratsiyasiga chiziqli bog'langan chizmasining tangens burchagi sezgirlkni belgilaydi. Chiziqli bog'lanishning tangens burchagi qanchalik katta bo'lsa, sezgirlik ham shunchalik yuqori bo'ladi.

D) Yuqori selektivlik (tanlab ta'sirlanish) xususiyatiga ega bo'lgani uchun aralashmadagi moddalarni aralash holida ham (ya'ni tarkibiy qismlarga ajratmasdan) aniqlash mumkin.

E) Tahlilni bajarish uchun oz vaqt sarflanadi natijalarni avtomatik yoki kompyuterda qayd etish imkoni bor.

Tahlilning fizik va fizik-kimyoviy usullarida quyidagicha *kamchiliklar* mavjud:

A) Ba'zan (har doim emas) natijalar takroriyligi tahlilni kimyoviy, mumtoz usullari – gravimetriya, titrimetriya usullariga nisbatan yomonroq.

B) Fizik va fizik-kimyoviy usullarda xatolik ± 5% (ba'zi hollarda ± 20%) bo'lishi mumkin, tahlilni mumtoz, kimyoviy (gravimetrik, titrimetrik) usullarida xatolik ± (0,1-0,5%) dan ortmaydi.

D) Qo'llanadigan uskunalarning murakkabligi va qimmatbaholigi ham uskunaviy usullar kamchiligiga kiradi.

Foyda bermas ming tavbang u kun...
Fursat sendan qilar sarhisob
Benaf o'tgan hayoting uchun
Vaqt oldida berursan javob.

Erkin Vohidov (1936),
O'zbekiston xalq shoiri

VIII BOB TAHLILNING OPTIK USULLARI

Elektrmagnit nur modda yoki uning eritmasiga ta'sir etilganda moddaning nur chiqarish, nurni yutish, tarqatish, sindirish, nurni qutiblantirish kabi optik xossalari o'zgarishini o'lchashga asoslangan usullar *tahlilning optik usullari* deb ataladi.

8.1. TAHLILNING OPTIK USULLARINI TASNIFI

Tahlilning optik usullari quyidagi xususiyatlarga binoan tasniflanadi.

a) *o'rganilayotgan obyektga ko'ra:* atom va molekular spektral tahlil:

b) *elektrmagnit nurni aniqlanuvchi modda bilan ta'sirlanish xususiyatiga* ko'ra tahlilning quyidagi turlari mavjud.

Atom-adsorbsion tahlil – gaz muhitidagi moddaning atomlariga monoxromatik nurning yutilishini o'lchashga asoslangan.

Emission spektral tahlil – modda qo'zg'algan energetik holatga o'tkazilganda, qo'zg'algan energetik holda hosil bo'lgan atom, ionlardan tarqalayotgan yorug'lik ravshanligini o'lchashga asoslangan.

Alangali fotometriya – nurlanishni qo'zg'atuvchi energiya sifatida gaz alangasini qo'llashga asoslangan.

Molekular adsorbsion tahlil – eng ko'p qo'llanadigan usul bo'lib, aniqlanuvchi modda molekulasi yoki ionlariga yutilgan nur miqdorini o'lchashga asoslangan.

Luminessent tahlil – turli qo'zg'atuvchi manbalar ta'sirida

qo'zg'algan energetik holatga o'tgan moddadan tarqalayotgan lumenissent nur ravshanligini o'lchashga asoslangan.

Yorug'likning kobinatsion tarqalish samarasi qo'llangan spektral tahlil – yorug'likning kobinatsion tarqalish hodisasida nurlanish intensivligi ravshanligini o'lchashga asoslangan.

Nefelometrik tahlil – dispers muhit (tizim) zarralari yoritilganda ulardan tarqalgan yorug'lik ravshanligini o'lchashga asoslangan.

Turbidimetrik tahlil – dispers tizim (muhit)dan o'tish jarayonida nur ravshanligining kamayishini o'lchashga asoslangan.

Refraktometrik tahlil – modda (yoki eritma)dan o'tgan yorug'likning sinish ko'rsatkichini aniqlashga asoslangan.

Interferometrik tahlil – yorug'lik interferensiyasi, ya'ni ikki xil yorug'lik to'lqini qo'shilganda bir-birini kuchaytirish (yoki susaytirish) hodisasini o'rganishga asoslangan.

Polarimetrik tahlil – optik faol moddalarda qutblangan nur tekisligining o'zgarishi, ya'ni optik faol modda yoki uning eritmasidan qutiblangan nur o'tkazilganda nurning optik burilish qiymatini o'lchashga asoslangan.

Analitik kimyoda: buzilgan to'liq aks etish (НПВОнарушенного полнопо внутреннего отражения); takroriy buzilgan ichki to'liq aks etish (МНПВО); fotoelektron; rentgenoelektron, gamma rezonans; elektron-paramagnit rezonos (EPR); yadromagnit rezonans (YaMR) spetroskopiya usullari ham foydalaniladi.

D) *Elektrmagnit to'lqinlarni qo'llangan sohasiga ko'ra ultrabinafsha va ko'rinadigan (UB,K) nurlar*, ya'ni 200–400 nm ultrabinafsha nurlar, 400–760 nm – ko'rinadigan nurlar, *spektroskopiyasi*.

Infraqizil spektroskopiya – elektromagnit nurlar spektrini 0,76–1000 mkm (1 m km = 10^{-6} m) to'lqin uzunlikdagi infraqizil nurlarning yutilishi o'rganiladi.

Rentgen nurlarida olinadigan *rentgen spektrlar*: 10^{-1} dan 10 sm gacha uzun to'lqin uzunlikdagi elektromagnit to'lqinlarni o'rganuvchi *mikroto'lqin spektroskoskolpiya* analitik kimyoda kam qo'llanadi.

e) *Energetik o'tishning tabiatiga ko'ra* optik usullarning quyidagi turlari mavjud.

Elektron spektr – atom, ion, radikal, molekula kristali kabi zarralarda elektronlarning energetik holati o'zgarishi natijasida vujudga keladi.

Tebranma spektr – elekromagnit to'lqinlar spektrining infraqizil (IQ) va yorug'likning kombinatsion tarqalish sohasida yoziladi. Tebranma spektr ikki va ko'p atomli ion, radikal, molekula hamda suyuq va qattiq fazada tebranma holat energiyasining o'zgarishi natijasida vujudga keladi.

Aylanma spektr – elektromagnit nurlarning infraqizil va mikroto'lqinlar sohasida yoziladi. Aylanma spektr ikki va ko'patomli ion, radikal va molekulalarning aylanma holat energiyasining o'zgarishi natijasida vujudga keladi.

8.2.SPEKTRNING UB.K SOHASIDAGI NURLARNI YUTILISHIGA ASOSLANGAN MOLEKULAR SPEKTRAL TAHLIL (MIQDORIY TAHLILDA QO'LLANISHI)

Usulning qisqacha mohiyati darslikning birinchi jildi 20-bobning 20.2.3-bo'limida bayon etilgan.

8.2.1. Rang va spektr

Moddaning rangi uning ko'rinadigan (400–760 nm) nurlar sohasidagi spektri bilan uzviy bog'langan.

Rang – moddadan qaytgan yoki tarqalayotgan nurning spektral tarkibiga bog'liq bo'lgan, yorug'likning xossasidir.

Rangni idrok etish, ko'zga ta'sir etayotgan yorug'likning spektral tarkibi va turli to'lqin uzunlikdagi nurlarga nisbatan ko'zning sezgirligiga bog'liq. Yorug'lik spektrining ayrim qismlari 7 xil rang (qizil, zarg'aldjoq, sariq, yashil, havorang, ko'k, binafsha) yoki oraliq rang tuslari tasavvurini beradi.

Tiniq muhitdan yorug'lik o'tganda yorug'lik energiyasining muayyan to'lqin uzunlikdagi, biror qismi yutilgani sababli, muhit-

dan o'tayotgan yorug'likning spektral tarkibi o'zgaradi. Har qanday modda faqat muayyan nurni (selektiv) tanlab yutgani sababli, turli tiniq moddalardan o'tkazilgan yorug'likning spektral tarkibi ham turlicha bo'ladi. Ana shu hol inson tasavvurida moddalar turli rangda bo'lishidek tasavvurni shakillantiradi. 8.1-jadvalda ko'rinadigan soha nurlaridan iborat quyosh (oq) yorug'ligi spektrga ajratilganda uning turli rangdagi nurlariga oid elektromagnit to'lqin uzunliklar keltirilgan.

Bir rangdan ikkinchisiga o'tish keskin bo'lmay ikki xil rang aralashmasidan iboratligi sababli 8.1-jadvalda keltirilgan ranglarni to'lqin uzunlikda ifodalangan chegaralari ham nisbiy bo'lib turli manbalardagi mazkur ma'lumotlar bir oz farq qiladi.

Modda yoki yorug'lik yutilgan tiniq muhitning rangi unga qanday yorug'lik yutilganiga bog'liq. Moddaning rangi har doim unga yutilmasdan aks etgan yorug'lik nurlari aralashmasi rangidan iborat bo'ladi.

8.1-jadval

Ko'rinuvchi spektrning asosiy ranglari
(oq yorug'likning spektrga ajralishi)

№	Asosiy rang*	To'lqin uzunligi, nm – da
1	Qizil	760–650
2	Zarg'aldoq	650–600
3	Sariq	600–560
4	Yashil	560–490
5	Havorang	490–450
6	Ko'k	450–420
7	Binafsha	420–400

* Quyosh yorug'ligi spektrga ajratilganda yorug'lik ranglari tartibini quyidagi iboradagi so'zlarning boshlang'ich harflari ketma-ketligida eslab qolish mumkin – qachon zavqli, sog'lom, yashalsa husn komil bo'ladi.

8.2-jadvalda, yutilgan va tarqalgan yorug'lik rangi, oraliq ranglarni hisobga olgan holda, batafsilroq berilgani sababli 8.1- va 8.2-jadvaldagi ma'lumotlar biroz farqli. Spektrda ranglar o'zgarishi keskin emas balki bir tekis bo'lgani sababli rangning oraliq tuslariga

tegishli, 8.2-jadvalda keltirilgan ma'lumotlar 8.1-jadvaldagi kabi shartli, ya'ni qat'iy emas.

Modda rangining sariq → zarg'aldoq → qizil → qirmizi → ko'k → ko'k-yashilga o'zgarishi «rangning chuqurlashuvi», «quyuqlashuvi» deyiladi. Ranglarning teskari yo'nalishda o'zgarishi «ranglarning ochilishi» (ravshanlashuvi) deyiladi.

8.2-jadval

Ko'rinuvchan spektrni yutilgan va qo'shimcha (ya'ni tarqalgan) ranglari

Yutilgan yorug'lik to'lqin uzunliklar oralig'i, nm-da	Spektrning modda (eritma)ga yutilgan qismining rangi	Yorug'lik yutilgan muhitning rangi
760–730	Qirmizi (to'q pushti)	Yashil
730–605	Qizil	Ko'k-yashil
605–595	Zarg'aldoq	Yashilsimon-ko'k
595–580	Sariq	Ko'k
580–560	Sarg'ish-yashil	Binafsha
560–500	Yashil	Qirmizi qizil
500–490	Ko'k-yashil	Qizil
490–480	Yashilsimon ko'k	Zarg'aldoq
480–435	Ko'k	Sariq
435–400	Binafsha	Sarg'ish-yashil

Miqdoriy tahlilning optik usullarini ko'rinuvchan nurlarni yutmaydigan tiniq va rangsiz eritmada bajarish zarur bo'lsa, avval fotometrik reaksiya o'tkazib, rangli modda hosil qilinadi va ko'rinuvchan nurlar sohasida ishlash imkoniyati vujudga keltiriladi.

Masalan, temir (III) akvokompleksining suvdagi eritmasi och sariq rangda. Tarkibida Fe^{+3} kationlari bo'lgan eritmaga sulfosalitsil kislota anionlari bo'lgan eritmadan qo'shilsa, yorqin qizil rangli temir (III) sulfosolitsilat kompleksi hosil bo'ladi. Natijada, o'lchanadigan rang ravshanligi hosil bo'lgan temir (III) sulfosolitsilat kompleksi konsentratsiyasiga bog'liq bo'lgan rangli eritma hosil bo'ladi, shunday qilib boshlang'ich och sariq rangli eritmadagi temir (III) ionlarining miqdori aniqlanadi.

8.2.2. Yorug'lik yutilishining asosiy qonuni (fotometriyaning asosiy qonuni)

Yorug' nur yorqinligini o'lchashdan iborat fotometrik usullar fotometriyaning ikkita asosiy qonuniga asoslangan bo'lib, ulardan biri monoxrom (o'zgarmas to'lqin uzunlikdagi) *yorug'likning yutilish miqdori yorug'lik o'tayotgan qatlam qalinligiga va ikkinchisi yorug'likni yutuvchi zarralar konsentratsiyasiga to'g'ri mutanosibligini ifodalaydi.*

Birinchi qonun quyidagicha ta'riflanadi: bir jinsli muhitning o'zgarmas qalinlikdagi har bir qatlami ayni muhitdan o'tayotgan yorug'lik oqimining bir xil (teng) ulushini yutadi. Boshqacha aytganda, bir jinsli muhitga yutilgan yorug'lik oqimining ulushi, muhitning qatlam qalinligiga to'g'ri mutanosib:

$$\Delta I/I = k_1 l.$$

Bunda ΔI muhtidan o'tayotgan yorug'lik oqimi (I) ning muhitga yutilgan qismi;

l – yorug'lik oqimi o'tayotgan muhitning qatlam qalinligi;

k_1 – mutanosiblik koeffitsiyenti.

Yorug'lik yutilishining ikkinchi (fotometriyaning ikkinchi) qonuni quyidagicha ta'riflanadi: bir jinsli muhitning muayyan qatlamiga yutilgan yorug'lik oqimining ulushi, mazkur qatlamdagi yorug'likni yutuvchi zarralar soni, ya'ni, konsentratsiyaga to'g'ri mutanosib:

$$\Delta I/I = k_2 c$$

Bunda c – konsentratsiya;

k_2 – mutanosiblik koeffitsiyenti.

Fotometriyaning birinchi qonuni *Buger–Lambert* ikkinchi qonuni Buger Beer (yoki Ber) qonuni deb ataladi. Bunday nomlash noaniq, chunki ikkala qonun ham P.Buger tomonidan 1729-yilda ochilgan, biroq Buger yorug'likning eritmaga emas atmosfera va rangli shi-

shalarga yutilishini o'rgangan. Keyinchalik I. Lambert 1760-yilda yorug'likning yutilish qonunini matematik ifodasini ishlab chiqqan. 1852-yilda A. Beer va F.Bernar bir birlaridan behabar holda, rangli eritmalarga yorug'likning yutilishini o'rganish asosida, yutilgan yorug'lik miqdori yorug'lik yutuvchi modda konsentratsiyasiga bog'liq ekanligini tasdiqlashgan.

Ikkala qonun birgalikda yorug'lik yutilishini birlashgan *Buger–Lambert–Beer–Bernar* qonuni (aksariyat hollarda Buger qonuni, Beer qonuni Lambert–Beer–Bernar qonuni deb (1-jild 20.2.3-bo'limiga qaralsin) ataladi va quyidagi eksponensial (8.1) holda ifodalanadi:

$$I = I_o e^{-kcl} \qquad (8.1)$$

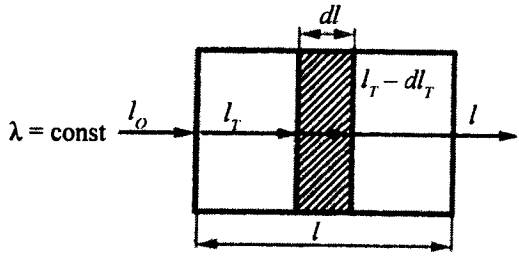
yoki uni logarifmlangan ko'rinishi

$$A = \varepsilon cl \qquad (8.2)$$

bunda I_o – nurni yutuvchi muhitga tushayotgan monoxromatik nur (yorug'lik oqimi)ning ravshanligi, I – ana shu muhitdan o'tgan nur (yorug'lik oqimining) ravshanligi ($I<I_o$), K – yorug'likning yutilish koeffitsiyenti, c – ayni muhitdagi yorug'likni yutuvchi zarralar konsentratsiyasi, l – yorug'lik yutuvchi qatlam qalinligi, e – natural logarifm asosi, $A=lg(I_o/I)$ – optik zichlik (absorbance) uni ekstinksiya, yorug'likning so'nishi deb atashadi. ε = k/2,3- so'nish yoki ekstinpsiya koeffitsiyenti (absorptivity) bu qiymatni ko'pincha yutilish koeffitsiyenti deb atashadi.

Yorug'lik yutilishining asosiy qonuni *faqat o'zgarmas to'lqin uzunlik* $\lambda \approx const$ *dagi monoxramatik yorug'lik oqimining* yutilishiga taalluqlidir.

Yorug'lik yutilishi asosiy qonunining matematik ifodasi quyidagicha asoslanadi: qatlam qalinligi (ℓ) bo'lgan kyuveta (optik shishadan tayyorlangan to'rt qirrali stakancha)ga o'zgarmas konsentratsiyali ($c \approx const$) (8.1-rasm) eritma quyilgan bo'lsin.



8.1-rasm. **Yorug'lik yutilish qonunini asoslash:**
I_o – kyuvetaga kirgan, I_T – eritmaga tushgan, dI_T – *dl* qatlamga yutilgan yorug'lik ravshanliklari.

Kyuvetaga ravshanligi I_o qiymatli $\lambda = const$ to'lqin uzunlikdagi monoxromatik yorug'lik oqimi yo'naltirilgan. Eritilgan modda zarralari yorug'lik oqimining bir qismini yutib qolsa, kyuvetadagi eritmadan o'tgan yorug'lik oqimining ravshanligi *I* kyuvetaga tushayotgan nur ravshanligi I_o dan kam bo'ladi:

$$I < I_0.$$

Kyuvetaga quyilgan eritmaning kichik (torgina) qatlamini *dl* bilan belgilaylik (8.1-rasm). *dl* – qatlam kyuvetaga kirayotgan yorug'lik oqim ravshanligi I_o ni $(-dI)$ qiymatga kamaytiriladi. *dl* qatlamdan o'tgach yorug'lik oqimining ravshanligi $I_T - dI_T$ qiymatga teng bo'ladi (ya'ni kirayotgan nur ravshanligi – *dI* ga kamayadi) yoki nurning eritmaga yutilgan ulushi dI_T/I_T ga teng.

Modomiki, Bugerni birinchi va ikkinchi qonuniga binoan yorug'lik oqimining eritmaga yutilgan ulushi yorug'likni yutuvchi qatlam qalinligi *dl* va konsentratsiya (*c*) ga to'g'ri mutanosib ekan, buni quyidagicha ifodalash mumki:.

$$\frac{dI}{I} = kcdl.$$

Bunda *k* – mutanosiblik koeffitsiyenti. Ravshanlikni I_o dan I gacha, qatlam qalinligini 0 dan l qiymatigacha integrallansa

$$-\int_{I_0}^{I}\frac{dI_T}{I_T}=kc\int_0^l dl,$$

$$-\ln\frac{I}{I_0}=kcl,$$

$$I=I_0e^{-kcl}.$$

Oxirgi ifoda yorug'lik yutilish asosiy qonunining ekspotensial (8.1) ifodasiga mos keladi.

Manfiy ishorani *(-ln I/I$_0$)* musbatga ((ln I$_0$/I) aylantirib, o'nli logarifmda ifodalasak

$$\lg\frac{I_0}{I}=\frac{k}{2,3}c\cdot l.$$

Hadlarni quyidagicha belgilaymiz:

$$A=\varepsilon\cdot c\cdot l.$$

Bu ifoda yorug'lik yutilishi asosiy qonunini logarifmik (8.2) ifodasiga mosdir.

Optik zichlik *A* (ya'ni, kyuvetaga kirgan nur ravshanligining undan chiqqan nur ravshanligiga nisbatini o'nli logarifmi) konsentratsiyaga to'g'ri mutanosib bo'lgani sababli miqdoriy tahlilda (8.1) ifodaning logarifmik (8.2) shakli ishlatiladi.

Konsentratsiya c – mol/dm^3, yorug'lik yutilgan qatlam qalinligi l – sm, birliklarda ifodalansa, (A – birliksiz, nisbiy kattalik) ε – yorug'lik so'nishining molar koeffitsiyenti (ko'rsatgichi) *yorug'lik yutilishining molar koeffitsiyenti deb ataladi.* Yorug'likning molar so'nish koeffitsiyenti dm^3 · mol^{-1} · sm^{-1}, birlikda o'lchanadi. Yutilish koeffitsiyenti miqdoran, c = 1 mol/dm^3 konsentratsiyali eritmani l = 1 sm qalinlikdagi optik zichligiga teng.

Optik zichlik A dan tashqari nur o'tkazuvchanlik T (transmittance) kattaligi ham qo'llanadi:

$$T=\frac{I}{I_0}\cdot 100\%.$$

Nur o'tkazuvchanlik T. optik zichlik A bilan quyidagicha bog'langan:

$$\frac{1}{T} = \frac{I_0}{I} \cdot \frac{1}{100\%} - \lg T = \lg \frac{I_0}{I} - 2 = A - 2$$

optik zichlik $A = lg\ (I_0/I)$ bo'lgani uchun ifodadagi $\lg \frac{I_0}{I}$ A ga almashtirilsa:

$$A = 2 - \lg T \qquad (8.3)$$

yoki I_0 yutilgan *ulushi* orqali $T^l = I/I_0$ ifodalansa $A = -\lg T$.

Optik zichlikdan farqli ravishda, nur o'tuvchanligi konsentratsiyaga eksponensial bog'langan:

$$T^l = e^{-kcl}$$

shuning uchun tahliliy hisoblarda bu ifoda nisbatan kam qo'llanadi.

Konsentratsiya, foizda, yorug'lik yutiladigan qatlam qalinligi 1 sm da ifodalansa yorug'likni yutilish asosiy qonuni quyidagi (8.4) shaklda bo'ladi:

$$A = E^{1\%}_{1sm} W \cdot 1 \qquad (8.4)$$

bunda W – eritmani foiz konsentratsiyasi, $E^{1\%}_{1sm}$ – yorug'likning so'nishi solishtirma koeffitsiyenti (ba'zan uni juda aniq bo'lmasada yutilishni solishtirma koeffitsiyenti deb atashadi). Farmakopeya tahlilida molar so'nish koeffitsiyentga nisbatan solishtirma so'nish koeffitsiyenti ko'proq ishlatiladi.

So'nishning solishtirma koeffitsiyenti, konsentratsiyasi W=1 g/100 sm^3 bo'lgan eritmani l = 1 sm qalinlikdagi optik zichligi miqdoriga teng.

Bundan keyin nur *so'nishining solishtirma koeffitsiyentini kirillcha E harfi bilan belgilaymiz.*

Yorug'lik so'nishining molar va solishtirma koeffitsiyentlari o'zaro quyidagicha (8.5) bog'langan

$$\varepsilon = E\frac{M}{10}, \qquad (8.5)$$

bunda M – erigan moddaning molar massasi.

Haqiqatan (8.2) va (8.4) ifodalarning chap tomonlarni bir xil

$$A=\varepsilon cl,\ A=EWl$$

demak, ikkala tenglik o'ng tomonlari ham o'zaro teng:

$$\varepsilon cl=EWl$$

bundan

$$\varepsilon = E\frac{W}{c},$$

c – erigan moddaning molar W – o'sha eritmani foiz konsentratsiyasi (ya'ni 100 sm^3 eritmadagi erigan modda massasi) bo'lgani sababli:

$$W=cM/10.$$

Binobarin

$$\varepsilon = E\frac{cM}{10c} = E\frac{M}{10}$$

yuqorida ko'rsatilgandek yutilish (ko'rsatgichi) koeffitsiyenti k so'nish koeffitsiyenti ε dan (ko'rsatgichi) 2,3 marta katta.
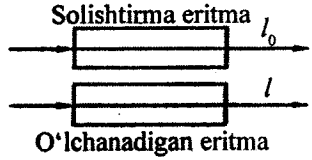
Analitik o'lchovlarning qariyb barchasida yutilish koeffitsiyenti deb atashsa-da so'nish koeffitsiyenti ishlatiladi, natijalardagi xatolikning oldini olish uchun shuni nazarda tutish kerak.

So'nishning molar va solishtirma koeffitsiyenti yorug'lik yutilayotgan muhit tabiatiga, yutilayotgan yorug'likning to'lqin uzunligi va haroratga bog'liq.

Ba'zan, nur yutilayotgan qatlam qalinligiga bog'liq bo'lmagan, *solishtirma optik zichlik* qo'llanadi:

$$A/l = \varepsilon c.$$

Tahlil etilayotgan moddaga yutilgan yorug'lik miqdorini aniqlash uchun eritma quyilgan, optik shishadan tayyorlangan, kyuveta devorlaridan qaytgan va erituvchiga yutilgan yorug'lik miqdorlarini hisobga olish zarur. Eritmadan o'tayotgan yorug'lik ravshanligini kamaytiruvchi qo'shimcha omillarni hisobga olish maqsadida, yorug'likning yutilishi bir xil qalinlikdagi ikkita - toza erituvchi quyilgan solishtirma va ayni o'sha erituvchida eritilgan tekshiriluvchi moddaning eritmasi quyilgan o'lchov, kyuvetalarda o'lchanadi. Yorug'lik oqimiga ketma-ket, erituvchi quyilgan solishtirma va tekshiriluvchi eritma quyilgan o'lchov kyuvetalari o'rnatiladi (8.2-rasm).



8.2-rasm. **Solishtirma kyuveta (eritma) vositasida yorug'lik oqimi ravshanligining kamaytiruvchi omillarni tenglash.**

l_0 – solishtirma kyuvetadagi erituvchidan o'tgan yorug'lik, l – tekshiriluvchi eritmadan o'tgan yorug'lik ravshanligi. Bir xil qalinlikdagi ikki kyuvetaga toza erituvchi qo'yilganda, ikkalasidan o'tgan yorug'lik ravshanligi l_0 albatta bir xil bo'lishi kerak: aks holda tegishli tuzatma kiritilmog'i zarur.

O'zgarmas to'lqin uzunlikdagi yorug'lik *o'zaro ta'sirlashmaydigan,* yorug'lik yutuvchi, bir necha moddalar aralash eritmasidan o'tkazilganda *optik zichlikning additivlik qonuni* amal qiladi.

Additivlik qonuni quyidagicha ta'riflanadi. λ = const va l = const bo'lganda, yorug'likni yutilish asosiy qonuniga binoan, o'zaro kimyoviy reaksiyaga kirishib ketmaydigan, moddalar aralashmasining optik zichligi A shu aralashmadagi tarkibiy qismlar optik zichliklari A_i yig'indisiga teng:

$$A = \sum_i A_i = l \sum_i \varepsilon_i c_i . \qquad (8.6)$$

bunda ε_i va c_i – aralashmadagi *i*-tarkibiy qismning so'ndirish ε koeffitsiyenti va c_i–konsentratsiyasi.

Molar (ε) va solishtirma (*E*) yutilish koeffitsiyentlarini haqiqiy ε, E hamda o'rtacha $\bar{\varepsilon}$, $\bar{E}$ qiymatlari bo'ladi.

Yorug'likning so'nish haqiqiy koeffitsiyentini hisoblanishi uchun quyidagi sharoitlar bajarilishi lozim:

– eritmadan o'tayotgan yorug'lik oqimi qatiyan monoxromatik bo'lishi;

– optik zichlik o'lchanayotgan muayyan to'lqin uzunligidagi nur faqat bir xil tabiatli zarrachalargagina yutilishi:

– yorug'likni yutuvchi; zarrachalarning haqiqiy konsentratsiyasi ma'lum bo'lishi shart.

Amalda, yutilish koeffitsiyentining o'rtacha qiymati turli konsentratsiyalik *n* ta etalon eritma (c_i) larni (l = const) kyuvetada n-marta o'lchangan qiymatlari asosida hisoblanadi. Yorug'lik yutilishining asosiy qonuniga muofiq ε uchun (8.7) ifodani chiqarish mumkin:

$$A_i = \varepsilon_i c_i l,\ \varepsilon_i = A/c_i l$$

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\sum_i \varepsilon_i}{n} = \frac{l}{nl}\sum_i \frac{A_i}{c_i}. \qquad (8.7)$$

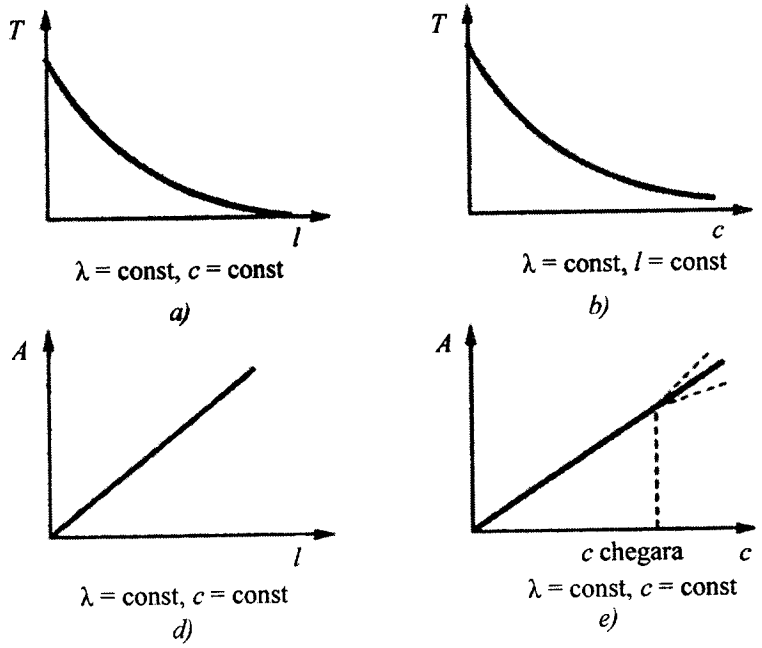
Bunda ε_i – *i* - tajribada o'lchangan yutilishning molar koeffitsiyenti.

Solishtirma yutilish keffitsientining *E* o'rtacha qiymati ham shu tarzda aniqlanadi.

Eritma optik zichligi *A* va yorug'lik o'tkazuvchanligi *T* qiymatlarini yorug'lik yutiladigan qatlam qalinligi va konsentratsiyasi *c* dan bog'liqlik grafiklari 8.3-rasmda ketirilgan. O'tkazuvchanlik *T* yorug'lik yutiladigan qatlam qalinligi va konsentratsiyasining ortishiga *eksponensial* bog'liq (8.3- a, b rasm). optik zichlik *l* va *c* qiymatlari ortishi bilan chiziqli ravshda ortadi (8.3- d, e rasm.).

Ammo, amalda eritma optik zichligining chiziqli bog'lanishi ko'pchilik moddalarda eritma konsentratsiyalarining muayyan ora-

lig'ida (8.3- e rasm), ya'ni konsentratsiyaning chegaraviy qiymatigacha (*c* chegara) kuzatiladi va bu qiymat turli modda va erituvchilar uchun turlichadir. Konsentratsiyani chegaraviy qiymatdan yuqori nuqtalarida yorug'lik *yutilishining asosiy qonunidan chetlanishni, musbat,* - egrilik chiziqdan yuqoriga va *manfiy,* - egrilik chiziqdan pastga chetlanishi, har bir moddaning o'ziga xos konsentratsiyalarida yuzaga keladi. Konsentratsiyaning bunday chegaraviy (*c* chegara) qiymati muhitning pH qiymatiga va begona moddalarni bo'lishiga bog'liq.



8.3-rasm. **O'tkazuvchanlik T (a,b) va optik zichlik A (d, e) qiymatlarini yorug'lik yutiladigan qatlam qalinligi (1) va eritma konsentratsiyasi (c) dan bog'liqlik chizmalari.**

Eritmani yorug'lik yutilish asosiy qonunidan chetlanishining fizik-kimyoviy, uskunaviy sabablari bor.

Fizik-kimyoviy sabablar. Eritmaning konsentratsiyasi muayyan chegaraviy qiymatdan oshgach, eritmada assotsirlanish, polimerlanish

kompleksianish va hokazo hodisalar ehtimolligi sezilarli darajada ortadi. Natijada yorug'likni yutuvchi zarralar soni, ulardan bir qismi reaksiyaga kirishib ketgani sababli, kamayadi va bu hol eritmaning optik zichligining kamayishi, optik zichlikni konsentratsiyagan bog'lanishi manfiy chetlanishiga olib keladi.

$A \approx c$ chiziqli bog'lanishdan musbat chetlanishlar, konsentratsiyaning ortishi natijasida vujudga keladigan, turli ta'sirotlar samarasida yorug'lik yutuvchi zarralarning ortib ketishi bilan bog'liq.

Ba'zan optik zichlikni konsentratsiyadan bog'lanish grafigida murakkabroq chetlanishlar maksimum yoki minimum ko'rinishda bo'lishi mumkin. Bunday hodisalar konsentratsiya o'zgarishi bilan eritmada xususiy kimyoviy reaksiyalar borayotganidan darak beradi.

Yorug'likning yutilish asosiy qonunidan chetlanish kichik konsentratsiyalar sohasida ham (ya'ni eritma suyultirilganda) dissotsiatsiya, gidroliz, solvatlanish (gidratlanish) hisobiga sodir bo'lishi mumkin. Temir (III) tiotsionatli kompleksi suyultirilganda Fe (III) ionining gidrolizi hisobiga, kompleks ion buzilib, rangning o'chishi bunga misol bo'ladi.

Yorug'lik yutilishi asosiy qonundan chetlanishning fizik-kimyoviy sabablariga dixromot eritmasi suyultirilganda eritmaning optik zichligi konsentratsiyaga nomutanosib o'zgarishi ham misol bo'ladi:

$$Cr_2O_7^{2-} + H_2O = 2CrO_4^{2-} + 2H^+$$

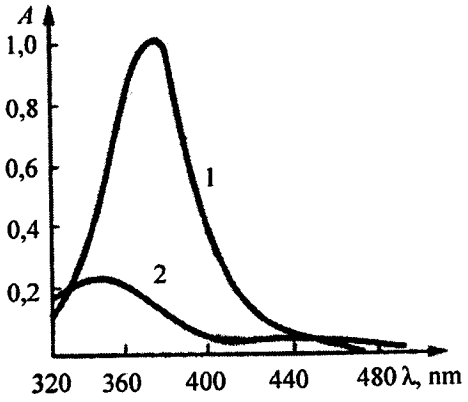
Eritma suyultirilganda mazkur muvozanat o'ng tomonga siljishi natijada dixromat ionlari xromat ioniga aylanishi bilan ana shunday nomutanosiblik kelib chiqadi.

8.4-rasmda, xromat va dixromat ionlarining suvli eritmasini 320–500 nm sohasidagi spektri keltirilgan.

Yorug'lik yutilishining umumiy miqdori dixromat va xromat ionlarga yutilgan nurlar yig'indisidan iborat 360, 440 nm to'lqin uzunliklardagi optik zichlikni o'lchaymiz.

350 nm-to'lqin uzunlikda xromat ioni CrO_4^{2-} dixromat $Cr_2O_7^{2-}$ ionlariga nisbatan yorug'likni ko'proq yutishi 8.4-rasdan ma'lum. Ammo ana shu to'lqin uzunlikda eritmada CrO_4^{2-} ionlari konsentratsiyasi orti-

shi bilan o'lchangan optik zichlik orasidagi bog'lanish, xromat ionlarining bir qismi dixromat ioniga aylanishi sababli, yorug'likning yutilish qonuni taqozo etganidan sekinroq (kamroq) o'zgaradi ya'ni, A~c chiziqli bog'lanishida manfiy chetlanish kuzatiladi.



8.4-rasm. **Xromat va dixromat anionlaridan iborat suvli eritmalarining spektrlari:**

1 – xromat CrO_4^{2-} anionlarini 0,005 m eritmasi; 2 – dixromat $Cr_2O_7^{2-}$ anionlarini 1,75 m H_2SO_4 kislotadagi eritmasi.

Dixromat ionining yutilish molar koeffitsiyenti xromat ioniga nisbatan kattaroq bo'lgan 450 nm da optik zichlik qiymatlari o'lchansa konsentratsiya ortishi bilan optik zichlikning ortishi yorug'likning yutilish qonuni taqozo etgan bog'lanishdan kattaroq ko'rinadi, ya'ni yorug'likning yutilish qonunidan musbat chetlanishi kuzatiladi.

440 nm da ikkala spektral chiziqlar tutashgan, xromot va dixromat ionlari yorug'likni teng miqdorda yutadi. *A~c* dan chiziqli bog'lanishida chetlanishi kuzatilmaydi ya'ni, yorug'lik yutilish qonuniga mos chiziqli bog'lanish kuzatiladi.

Boshqa bir misol, kaliy permanganatning suvdagi eritmasi. Suvli eritmada permanganat ioni suv bilan sekin reaksiyaga kirishib, marganes (IV) oksidini hosil qiladi:

$$4MnO_4^- + 2H_2O = 4MnO_2 + 3O_2 + 4OH^-$$

Hosil bo'lgan MnO_2 mazkur reaksiyani tezlatadi.

Kislotali muhitda permanganat ioni suvda bo'lishi mumkin bo'lgan (qaytaruvchi) iflоslikni oksidlashi natijasida hosil bo'lgan Mn^{+2} ioni permanganat ioni bilan reaksiyaga kirishib marganes (IV) oksidini hosil qiladi:

$$2MnO_4^- + 3Mn^{2+} + 2H_2O = 5MnO_2 + 4H^+$$

Eritma tayyorlashda ishlatiladigan quruq permanganat tarkibida doimo oz bo'lsada marganes (IV) oksidi bo'ladi.

Gomogen katalitik reaksiya tezligi katalizator va reaksiyaga kirishuvchi moddalar konsentratsiyalariga mutanosib bo'lgani uchun kaliy permanganat eritmasining konsentratsiyasi ortishi bilan permanganat ionini parchalovchi katalitik jarayonlar tezlashadi. Natijada yorug'likning yutuvchi permanganat ionlarining soni kamayishi hisobiga yorug'likning yutilish qonunidan chetlanish kuzatiladi. Eritma tayyorlashda tozalangan kaliy permanganat va toza suv ishlatib hamda optik zichlikni, faqat konsentratsiyasi yuqori bo'lmagan, yangi tayyorlangan eritmalarda o'lchab, bu chetlanishlarni kamaytirish mumkin.

Yana bir misol, kaliy ferrotsianid $K_4[Fe(CN)_6]$ suvli eritmasi. 250–320 nm oralig'ida (maksimumi 270 nm) optik zichligini konsentartsiyadan bog'lanish chizig'i yorug'lik yutilish asosiy qonunidan majoziy chetlanishi kuzatiladi. Kaliy ferrotsionid konsentratsiyasi orttirilganda ferrotsionid ionini qutblanishi $\{K^+[Fe(CN)_6]^{4-}\}^{3-}$ va $\{2K^+[Fe(CN)_6]^{4-}\}^{2-}$ ion juftlari hosil bo'lishi hisobiga yutilishning molar koeffitsiyenti biroz kamayadi. Birinchi ion juftning assotsirlanish doimiysi

$$K=[\{K^+[Fe(CN)_6]^{4-}]^{3-}]/[K^+][[Fe(CN)_6]^{4-}]=237$$

ancha katta qiymatga ega. Ion juftdagi kaliy kationlari ferrotsieonid ion elektron juftini qutblantirib, uning elektron bulutiga ta'sir etadi.

Qutiblangan ferrotsionid ioni qutiblanmagan ionga nisbatan boshqa to‘lqin uzunlikdagi nurni yutadi, natijada nurni yutuvchi qutiblanmagan ionlarning umumiy soni kamayadi.

Yorug‘likning yutilish qonunidan taqribiy chetlanish, ba’zan eritma konsentratsiyasining o‘zgarishi natijasida, yorug‘lik sindirish koeffitsiyenitining o‘zgarishi hisobiga ham sodir bo‘ladi, ammo bu omilning ta’siri katta emas.

Uskunaviy sabablar. Yorug‘lik oqimini yetarli darajada monoxromatik emasligi salbiy chetlanishga olib keladi, tarqoq yorug‘lik hamda spektral asbobda eritmadan o‘tgan yorug‘lik yorqinligini o‘lchovchi, fotoelementga juda katta yorug‘lik tushganda ya’ni, eritmaning optik zichligi 0,1 dan kam bo‘lgan yoki eritmaning optik zichligi 1,5 dan katta bo‘lgan hollarda ham optik zichlikning konsentratsiyaga chiziqli bog‘lanishi buziladi.

Spektral asbobning yorug‘lik kiradigan tirqish kengligini toraytirib o‘tayotgan yorug‘lik monoxromatikligini oshirish va tarqoq yorug‘lik ta’sirini kamaytirish mumkin.

Nurni qabul qiluvchi uskuna (fotoelement) ishida, chiziqli bog‘lanish bo‘lishi uchun tanlangan me’yoriy optik zichliklar oralig‘ida ishlanadi.

Yorug‘likning yutilish qonunida bunday chetlanish taqribiy chetlanish deb ataladi. Chunki aslida yorug‘likning yutilish qonuni o‘zgarmas qonun. Taqribiy chetlanish yorug‘likning yutuvchi zarralar sonining o‘zgarishi hisobiga yoki eritmadan o‘tgan yorug‘likning haqiqiy ravshanligini o‘lchaydigan spektral asbob xatoligi tufayli taqribiy chetlanish kelib chiqadi.

Amalda, avval tekshiruvchi moddaning turli aniq konsentratsiyali eritmalarining optik zichliklari o‘lchanadi, ularni qonunga muvofiq o‘zgaradigan, ya’ni $A=f(c)$ chiziqli bog‘lanish oralig‘i aniqlanadi, so‘ngra tahlil erituvchi eritma chiziqli bog‘lanish optik zichligi o‘lchanadi.

Optik zichlikning konsentratsiyadan chiziqli bog‘lanishini tasdiqlovchi darajalangan chizmasi tajribada isbotlangan bo‘lsa, o‘sha chizma asosida mazkur modda eritmasi tahlilini bevosita bajarish mumkin.

Fotometrik o'lchash xatosi ortib ketmasligi uchun optik zichlikni juda kichik yoki juda katta qiymatlarda o'lchash tavsiya etilmaydi. Analitik fotometrik o'lchashlarda optik zichlikni o'lchash lozim bo'lgan oraliq 0,2–0,8 birlikni, me'yoriy oralig'i 0,2–0,6 birlikni tashkil etadi, optik zichlikni 0,434 birligida o'lchash xatoligi eng kam bo'lishi aniqlangan.

8.2.3. Elektron yutilish spektrining paydo bo'lishi haqida tushuncha

Elektromagnit nur energiyasi (atom, ion molekulaga) yutilganda ularning energiyasi ortadi va yuqori energetik holatga o'tadi. Moddaning elektron, tebranma, aylanma energetik holatlari diskret ya'ni, (uzluksiz bo'lmagan) qat'iy birlikda o'zgaradi. Har bir zarraning o'zigagina xos bo'lgan term deb ataluvchi enargetik pog'onalari mavjud.

Moddaga yutilgan yorug'lik kvant energiyasi o'tish sodir bo'layotgan E_2 va E_1 pog'onalar energiyasining farqi ΔE ga teng:

$$\Delta E = E_2 - E_1 \leq h\nu = hc/\lambda = hc\tilde{\nu}$$

bunda E_1 va E_2 ostki va ustki pog'ona energiyalari, h=6,625·10^{-34} kJ·s – Plank doimiysi; ν nurning chastotasi; λ – yutilayotgan nurning to'lqin uzunligi; c – yorug'lik tezligi; $\tilde{\nu}$ – to'lqin soni.

Eng pastki energetik pog'ona – (energiyasi eng kichik term) – asosiy pog'ona deb ataladi. Qolgan energetik pog'onalar qo'zg'olgan pog'ona deyiladi. Zarraning asosiy pog'onadan birinchi qo'zg'olgan pog'onaga o'tishi (ya'ni energiyasining ortishi) asosiy o'tish, qolganlari – *tarkibiy, oberton, kombinatsion, garmonik* va h.k. o'tish deyiladi. Energetik o'tish istalgan pog'onalarga emas faqat muayyan pog'onalar orasidagina sodir bo'lib, bu o'tish yorug'likni yutuvchi zarra tuzilishiga bog'liq, *o'tish qoidasi* bilan belgilanadi.

Agar o'tish sodir bo'layotgan energiyalarning farqi 160–130 yoki 300–650 kJ/mol ~1,6–3,10 va 3,10–6,66 e.V/molekula, oralig'ida bo'lib, spektrni ko'rinadigan, yaqin UB sohasidagi elektromagnit

to'lqinlar energiyasiga mos kelsa, zarrani qo'zg'algan holga o'tishi uning spektrida aynan ko'rinadigan va yaqin UB sohada, yutilish bandi tarzida, namoyon bo'ladi. Elektro-magnit to'lqinlarning bu sohasi, elektron o'tish, ya ni modda zarralari elektronlarining energetik qo'zg'olishiga mansub bo'lib, yorug'lik yutilishini elektron spektrlariga taalluqlidir.

Molekula va ko'p atomli ionlarni elektron energetik pog'onalarining nafis tuzilishida – tebranma pog'onalar ham bo'lgani sababli sof elektron o'tish bilan bir vaqtda tebranma o'tishlar ham sodir bo'ladi.

Yorug'lik yutilishining elektron spektrlarida, elektron (elektron-tebranma) o'tishlarning har biriga tegishli, yutilish bandlari namoyon bo'ladi. Elektron qavatlarning energetik farqi har bir zarra (atom, ion molekula)ning o'zigagina xos bo'lgani sababli muayyan o'tishga tegishli yutilish bandini yutilish spektridagi o'rni, ya'ni maksimal yutilgan to'lqin uzunligi (chastotasi, to'lqin soni) ham aynan shu zarraga (ion, molekulaga) xos bo'ladi.

Yutilish bandining intensivligi, ya'ni maksimal yutilgan to'lqin uzunlikdagi optik zichlik qiymati, elektron o'tish ehtimolligi va yorug'likni yutuvchi zarralar konsentratsiyasiga bog'liq. Agar pog'onalar orasida elektronlarni o'tish ehtimolligi kam bo'lsa, shu to'lqin uzunlikdagi nurni yutuvchi zarralar konsentratsiyasi katta bo'lganda ham yutilish intensivligi kichikligicha qoladi. O'tish ehtimolligi qanchalik katta bo'lsa, so'ndirish koeffitsiyenti ham yutilish bandining intensivligi ham, shunchalik katta bo'ladi.

Selsiy bo'yicha (bir necha yuz gradusli) oddiy haroratda ko'pchilik moddalar asosiy (qo'zg'olmagan) elektron holatida bo'lgani sababli asosiy holatdan o'tish ehtimoli katta bo'ladi.

Shuning uchun xona haroratida, yutilish spektrida, asosiy (qo'zg'almagan) holatdan o'tishga oid asosiy o'tish bandlari namoyon bo'ladi.

Deyarli barcha analitik aniqlashlar xona harorati yoki unga yaqin bo'lgan haroratda olib borilgani sababli fotometrik o'lchovlarda asosiy o'tish bandlari ishlatiladi.

Elektron o'tishning umumiy tamoyili (elektron o'tish sodir bo'ladigan diskret energetik qavatlarning mavjudligi) bir xil bo'lishi-

ga qaramasdan organik va anorganik birikmalar elektron spektrlarida o'ziga xos farqlar mavjud.

Molekula yoki ion elektronlari bog'lovchi, bog'lamas yoki zaiflantiruvchi molekular orbitalarda joylashadi.

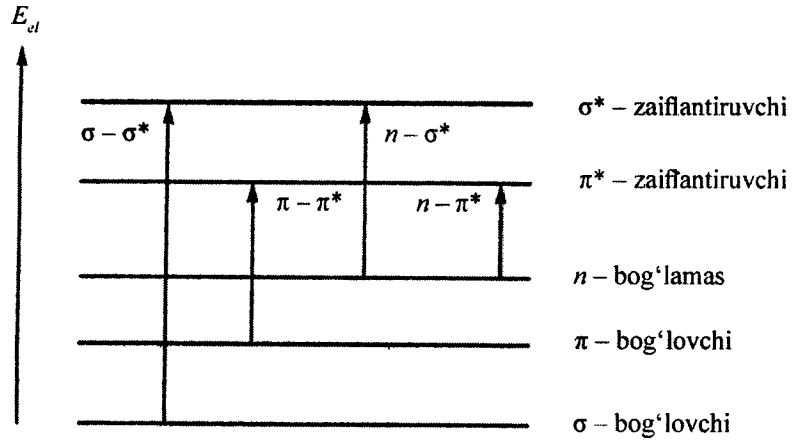
Bog'lovchi ($\sigma^{b\text{-}chi}, \pi^{b\text{-}chi}$) orbitalarga elektron joylashganda tizimning (molekulani) elektron energiyasi kamayadi va tegishli kimyoviy bog' mustahkamlanadi.

Elektronlar joylashuvi natijasida elektron energiyasi ortib, tizim (molekula)ni zaiflashtiradigan orbital, zaiflantiruvchi (σ^*, π^*) orbital deyiladi.

Elektronlari tizimning energetik barqarorligiga yoki qarorsizligiga ta'sir etmaydigan orbitallar *bog'lanmas orbitallar* deyiladi va ularda kimyoviy bog' hosil qilishda qatnashmaydigan elektronlar joylashadi.

Har qanday tizim minimal energetik holatga intilgani sababli asosiy holatda, elektronlar avvalo eng quyi energetik holatga joylashadi, undan keyin yuqoriroq energetik orbitallarga joylashadi.

Elektron molekular orbitallarning bir biriga nisbatan joylashuv chizmasi 8.5-rasmda tasvirlangan.



8.5-rasm. **Molekular orbitallarning bir biriga nisbatan joylashuvi va ular orasidagi elektron o'tishlarni umumlashgan chizmasi.**

Molekular orbitallarning umumiy soni mazkur molekuladagi atomlar orbitallarining yig'indisiga teng.

Elektronlari – σ-bog' hosil qilishda ishtirok etgan molekular σ^{b-chi} orbital energiyasi eng kam bo'lib u eng quyi orbital hisoblanadi. Undan yuqoriroqda elektronlari π-bog' hosil qiluvchi π^{b-chi} π-bog'lovchi orbital joylashgan. Undan keyin energiyalari ortib borish tartibida π^* – zaiflantiruvchi va σ^* - zaiflantiruvchi orbitallar joylashgan.

Bog'lovchi orbitallardagi valent elektronlar kimyoviy bog' hosil qilishda ishtirok etadi. Yuqorida ko'rsatilgandek, sistema asosiy (qo'zg'almagan) elektron holatida bo'lganda bu elektronlar energiyasi minimal bo'lgan eng quyi, bog'lovchi orbitalni to'ldiradi. Shuning uchun elektromagnit to'lqin energiyasi yutilganda - elektronlar bilan to'lgan, bog'lovchi molekular orbitaldagi elektronlarni yuqoridagi, elektronlar bilan egallanmagan, bo'sh molekular orbitaga o'tishi sodir bo'ladi.

Tanlov qoidasiga muvofiq kelgan o'tishlargina (ruxsat etilgan o'tish) amalga oshadi. Ammo turli (molekulalar aro, o'rinbosar, erituvchi ta'siri va h.k.) ta'sirotlar natijasida yutilish spektrlarida ko'pincha kuchsiz (intensivligi kam bo'lgan) yutilish bandlari kuzatiladi, ular nazariy jihatdan tanlov qoidasi asosida taqiqlangan, ya'ni taqiqlangan o'tishning yutilish bandidir.

$\sigma^{bog'} \rightarrow \sigma^*$ o'tish, ya'ni σ – bog'lar elektronlarini qo'zg'olishi, kattaroq kvant energiyali uzoq UB sohasiga mos keladi. Shuning uchun, faqat δ bog'lardan iborat organik birikmalar ~ 170 nm dan uzun to'lqin uzunliklar, ya'ni spektrni yaqin UB va ko'rinadigan soha nurlarini yutmaydi va bunday moddalar eritmasi rangsiz bo'ladi.

$n \rightarrow \sigma^*$ o'tish, tarkibida bog' hosil qilishda ishtirok etmaydigan elektron juftlari bor; kislorod, azot, oltingugurt, xlor kabi atomlari bo'lgan birikmalarda, katta energiyali yaqin UB sohada sodir bo'ladi. Bunday organik birikmaning yutilish bandi ~ 200 nm atrofida namoyon bo'ladi.

$\pi^{bog'} \rightarrow \pi^*$ (to'yinmagan organik birikmalardagi π-bog' elektronlarini qo'zg'alishi) $\sigma^{bog'} \rightarrow \sigma^*$ o'tishga nisbatan kichikroq energiyada amalga oshadi. $\pi^{bog'} \rightarrow \pi^*$ o'tish energiyasi yaqin UB va unga tutash, ko'rinadigan nurlar sohasi kvant energiyalariga mos

keladi. Shuning uchun bunday o'tishning yutilish bandlari spektrning yaqin UB va ko'rinadigan sohasida kuzatiladi.

$n \rightarrow \pi^*$ o'tish ham taqriban shu sohada kuzatiladi. Xulosa qilib aytganda, tanlov qoidalari bo'yicha ruxsat etilgan elektron o'tishlarning energiyalari quyidagi tartibda ortaboradi:

$$n \rightarrow \pi^* < \pi^{bog'} \rightarrow \pi^* < n \rightarrow \sigma^* < \sigma^{bog'} \rightarrow \sigma^*$$

Tegishli yutilish bandlarini maksimal yutilgan nur chastotasi ν_{max} ko'rsatilgan tartibda ortib, maksimal yutilgan nur to'lqin uzunliklari kamayaboradi.

σ, π yoki n – elektronlar energiyalarining o'zgarishi birikmaning butun elektron tuzilishiga ta'sir etadi. Ammo, odatda, molekulaning boshqa qismiga nisbatan xromofor guruh, xromofor modda (lotincha xroma rangni belgilovchi)larda elektron qo'zg'alish oson ro'y beradi. Yorug'lik energiyasi kvantlarini yutishda xromofor guruhning elementlari ishtirok etadi, natijada moddaning yutilish spektrini tor oralig'ida muayyan xromofor guruhlarga tegishli xarakteristik yutilish bandi namoyon bo'ladi (8.3-jadval).

Bir molekula tarkibidagi xromofor guruhlar o'zaro ta'siri natijasida ularning xarakteristik yutilish bandining maksimumi, yorug'likning so'ndirish koeffitsiyentining qiymatlari bir oz o'zgaradi. Xromoflarning xarakteristik (o'ziga xos) yutilishiga molekulaning boshqa, xromofor bo'lmagan, strukturaviy elementlari - auksoxromlar ham ta'sir etadi (lotin tilida aukso – kuchaytiruvchi ma'noni anglatadi).

Organik birikmadagi auksoxrom guruhlar elektrodonor (-OH, $-NH_2$, -SH, $-OCH_3$, $-NHCH_3$, $-N(CH_3)_2$, $-NHC_6H_5$, $-O^-$) va elektronoakseptor ($-NH_3^+$, $-SO_2NH_2$, $-COO^-$, -COOH, $-COOCH_3$, $-COCH_3$, -CHO, $-NO_2$, -NO) bo'lishi mumkin. Elektronoakseptor guruhlar ba'zan antiauksoxrom guruh deyiladi.

Organik birikma molekulasida birdaniga 2 xil, ham elektrodonor, ham elektronoakseptor auksoxromlar bo'lganda auksoxromning xromoforga ta'siri kuchayadi. Bu guruhlar xromoforning elektron strukturasiga ta'sir etib, ularning yorug'lik yutish qobiliyatini oshirib yuboradi.

8.3-jadval

Ba'zi xromoforlarning xarakteristik yutilish bandlari λ_{max} – spektrdagi yutilish bandi joylashgan maksimal yutilgan nur to'lqin uzunligi, ε – molar yutilish koeffitsiyentining taqribiy qiymati

Xromofor	λ_{max} nm.	$\varepsilon_{max} \cdot mol^{-1} \cdot sm^{-1}$	O'tish
C=C	180	10000	$\pi^{bog'} \rightarrow \pi^*$
C=O	280	20	$n \rightarrow \pi^*$
C=C-C=C	220	20000	$\pi^{bog'} \rightarrow \pi^*$
	240	15000	$n \rightarrow \pi^*$
C=C-C=O	320	100	$n \rightarrow \pi^*$
			$n \rightarrow \pi^*$
N=O	360	10	$n \rightarrow \pi^*$
N=N	350	100	$n \rightarrow \pi^*$
$-NO_2$	280	10	$n \rightarrow \pi^*$
C=N	250	10	$n \rightarrow \pi^*$
	240	10000	$\pi^{bog'} \rightarrow \pi^*$
C=S	500	50	$n \rightarrow \pi^*$
Benzol	200	7000	$\pi^{bog'} \rightarrow \pi^*$
	260	200	$\pi^{bog'} \rightarrow \pi^*$
Naftalin	275	5000	$\pi^{bog'} \rightarrow \pi^*$
	315	300	$\pi^{bog'} \rightarrow \pi^*$

Bir modda spektrini xuddi shunday xromofor guruhi bo'lgan ikkinchi modda spektriga solishtirilganda ikkinchisining yutilish bandini birinchisiga nisbatan uzun to'lqin uzunliklar tomon siljishi *batoxrom siljish* deyiladi.

Yutilish bandini spektrning qisqa to'lqinlar, ya'ni yuqori energiyali nurlar tomoniga siljishi *gipsoxrom siljish* deyiladi.

Auksoxromlar ta'sirida (yoki boshqa sababdan) yutilish bandi intensivligini, molar yutilish koeffitsiyentini, ortishi yoki kamayishi mos ravishda *giperxrom* yoki *gipoxrom samara* deb ataladi.

Organik birikma molekulasida xromor guruhlarni konyugirlashuvi natijasida yutilish bandi, odatda, batoxrom siljiydi va molekuladagi konyugirlashgan bog'lar qanchali uzun, ya'ni π-bog'lar delokalizatsiyasi kuchli bo'lsa, batoxrom siljish ham shunchali kuchli bo'ladi. Masalan, $C_6H_5(CH=CH)_n C_6H_5$ tarkibli konyugirlashgan qo'shbog' tutgan polien birikmalarda ikki benzol halqalari orasida qo'shbog'lar soni (*n*)

ortgan sayin batoxrom siljish ortaboradi (8.4-jadvalga qarang). $n \geq 4$ bo'lgan birikmalarda rang paydo bo'ladi va ko'rinuvchan nurlarni yutaboshlaydi. n – ortgan sari rangi kuchaya boradi.

8.4-jadval

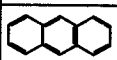
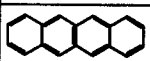
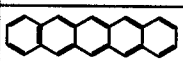
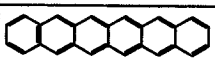
$C_6H_5(CH=CH)_n\ C_6H_5$ birikmalarining yutilish spektrlarida yutilish bandi maksimumini siljishi

n	λ_{max} n.m.	n	λ_{max} n.m.
0	252	5	434
1	318	6	458
2	352	7	474
3	377	11	530
4	404	15	570

π – aromatik bog'larning konyugirlashuvidan iborat xromofor guruhli kondensirlangan siklik aromatik uglevodorodlar spektrlarida ham benzoldan ($n = 1$) geksatsen ($n = 6$) ga o'tgan sari yutilish bandi batoxrom siljiydi.

8.5-jadval

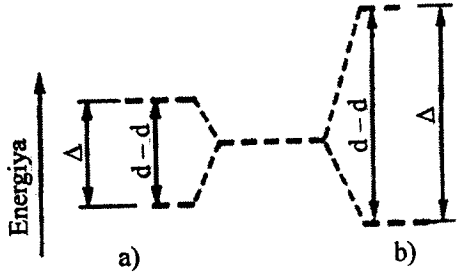
Kondensirlangan aromatik uglevodorodlarning spektrlarida yutilish maksimum to'lqin uzunliklari

Birikmalar		λ_{maks} n.m
Benzol		255
Naftalin		275
Antratsen		370
Tetratsen		460
Pentatsen		580
Geksatsen		693

Anorganik birikma elektron spektridagi yutilish bandlari ham muayyan strukturaviy element (funksianal guruh) elektronlarini o'tishi

bilan bog'liq. Masalan, xlorid ioni Cl^- ni tavsiflovchi yutilish λ_{max} = 181nm (ε =10000·mol^{-1}·sm^{-1}) yodid ioni I–226(12600), OH^- ioni – 194(12600) va 187 (5000), $Cr_2O_7^{-2}$ ioni – 440(-3000) MnO_4^- - ioni kislotali muhitda (pH<1)-528(-2400), 310(~1500) va 225(>3000), $[Fe(CN)_6]^{-4}$-270nm(2280), 322,5(345) va h.k. to'lqin uzunliklarda tegishli molar yutilish koeffitsiyenti bilan namoyon bo'ladi.

O'zgaruvchan valentli *d* metallar kompleks birikmalarining spektrida uch xil: ligandning o'ziga xos, markaziy metall atomiga xos va metall-ligand koordinatsion bog'iga xos yutilish bandlari kuzatiladi.



8.6-rasm. **Tetraedrik (a) va oktaedrik (b) qurshovda metall kationi d-orbitallarining ajralishi va elektronlarning d → d o'tish chizmasi.**

Birinchi tur yutilishi bandlari. Liganddagi elektron o'tish ozod (komplekslanmagan) liganddan komplekslangan ligandga o'tganda biroz o'zgaradi. Shunga ko'ra ligandning xarakteristik (o'ziga xos) yutilish bandi o'zgaradi.

Ikkinchi tur yutilish bandlari. O'zgaruvchan valentli markaziy metall atomlarida *d* va *f* orbitallar bor. Kompleksga bog'lanmagan ozod metallda bu orbitallar tarkibiy qismlarining energiyasi o'zaro farq qilmaydi, kompleks hosil bo'lishida bir xil simmetriyali pog'ona energiyalari farqli bo'lib qoladi. *d* (yoki *f*) pog'onalarning tarkibiy qismlari orasidagi energetik farq ligandlar hosil qilgan elektrik maydon simmetriyasiga bog'liq, ya'ni ichki koordinatsion sferaning tuzilishiga bog'liq.

Masalan, d-metallarni beshta teng kuchli d orbitallari, ligandlarni tetraedrik va oktaedrik maydonida, turlicha bo'linadi (8.6-rasm).

Tetraedrik maydonda metallning 5 ta *d* qavatlaridan uchtasi bir xil energiyali *yuqori* va ikkitasi bir xil energiyali - *quyi* qavatni hosil qiladi. Ligandlarni oktaedrik maydonida *d* qavatlarning o'zaro bo'linishi teskari bo'lib, bo'lingan orbital energiyalarining farqi Δ oktaedrik maydonda tetraedrik maydondagiga nisbatan kattaroq.

Ligandlarning boshqacha (kvadrat, cho'ziq oktaedr va hokazo) simmetriyali maydonida *d* qavatlarni o'zaro bo'linishi boshqacha bo'ladi.

d qabatlarning o'zaro bo'linish qiymati Δ (10 Dq shaklida ham belgilanadi) metall va ligand tabiati – ligandlar maydoni kuchiga bog'liq. Kompleks hosil qiluvchi muayyan metall atomi uchun bu qiymat quyidagi ligandlar qatorida ortib boradi:

$$J^- < Br^- < Cl^- \approx SCN^- < F^- < OH^- < NCS < CN^- <$$
$$< NH_3 < H_2NCH_2NH_2 < NO_2^- CN^- \approx CO$$

Kompleks hosil qiluvchi metallga koordinatsion bog'langan atom bo'rttirib ko'rsatilgan. Yutilish spektrlarini o'rganish natijasida asoslangan bu qator *spektrokimyoviy qator* deyiladi. Qatorning boshida kuchsiz maydon hosil qiluvchi ligandlar, qatorning oxirida kuchli maydon hosil qiluvchi ligandlari joylashgan.

Yorug'lik kvanti yutilganda digandlar maydoni ta'sirida bo'lingan d qavatlar orasida elektron o'tish sodir bo'ladi. Mazkur o'tishlar (8.6-rasm) *d-d*-o'tishlar deb ataladi.

Energetik bo'linish farqi Δ (~1–4 eV) kichik ko'rinadigan va yaqin UB sohadagi nurlar energiyasiga mos bo'lib, kompleksning rangi aynan shu d –d o'tish bilan belgilanadi. Shuning uchun d–d o'tishga xos yutilish bandlari spektrni yaqin UB ko'rinadigan va yaqin IQ (~400–1000 nm) sohalarida kuzatiladi. Yutilish bandlarining intensivligi ham kichik bo'lib, molar yutilish koeffitsiyenti birligida ~60l·mol^{-1}·sm^{-1} dan ortmaydi.

Suvli eritmalarda akvo kompleks holida mavjud bo'luvchi *d*-metall ionlarining rangi (yoki rangsizligi) ligand suv molekulalarining oktaedrik yoki tetraedrik qurshovidagi metallning *d*-elektronlarini $d \rightarrow d$ o'tishi bilan tushuntiriladi.

Ligandlar turli simmetrik qurshovidagi muayyan ion d qavatlarini bo'linish Δ qiymati turlichadir. Muayyan metall ioni bir xil ligandli komplekslari rangini turlicha bo'lishi ana shu Δ qiymatning har xilligi bilan tushuntiriladi. Masalan, kobaltni oktaedrik kompleksi $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ pushti rangda, tetraedrik kompleksi $[Co(H_2O)_4]^{2+}$, $[Co(NCS)_2]^{2-}$ ko'k rangda.

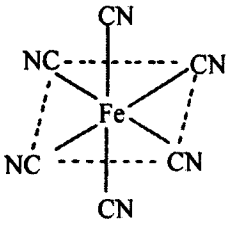
Uchinchi tur yutilish bandlari. Kompleks birikma spektridagi liganddan metallga va metalldan ligandga zaryad o'tishi bilan sodir bo'lgan yutilish bandlari, odatda, bunday bandlar *zaryadning ko'chish bandi (Z.K.B)* deb ataladi. Ular, metalligand koordinatsion bog'idagi elektronlar yutgan energiyaga mansub. Agar elektromagnit energiyaning yutilishi natijasida donor-akseptor bog'dagi (elektro donor-ligand, akseptor-metall ioni) elektronlar qo'zg'alayotgan bo'lsa, spektrdagi tegishli yutilish bandini *liganddan-metallga zaryadni ko'chish bandi* deb ataladi. Agar qo'zg'atuvchi nur energiyasi aksildativ bog' elektronlari (d-elektronlar donori metall, akseptor-ligand)ga yutilgan bo'lsa, spektrdagi tegishli yutilish bandi *metalldan ligandga zaryadni ko'chish bandi* deb ataladi.

Zaryad ko'chishiga doir yutilish bandlari UBK (ultrabinafsha va ko'rinadigan) soha (~200–500 nm)da namoyon bo'ladi va katta intensivlik ($e \approx 10000$~$20000\ l \cdot mol^{-1} \cdot sm^{-1}$)ga ega bo'ladi.

Masalan, to'q qizil rangli temir (III) tiotsionatli kompleksi $[Fe(NCS)_n(H_2O)_{6-n}]^{3-n}$ ning zaryad ko'chish yutilish bandining maksimumi λ_{max}=453 nm molar yutilish koeffitsiyenti $e = 2000\ l \cdot mol^{-1} \times \times sm^{-1}$.

d-metallar kompleksi spektridagi yutilish bandlarini 3 turga ajratish shartlidir. Chunki aslida kompleksdagi metall va ligandning barcha valent elektronlari umumlashib butun kompleksni qamrab oluvchi umumlashgan elektron bulutni hosil qiladi. Ammo turli elektronlarning u yoki bu molekular orbitaldagi miqdoriy ulushi har xil. Masalan, kompleksning *d* elektronlari ligand orbitallariga nisbatan, metall orbitalida, ligandning ichki δ va π bog' elektronlari ligand orbitalida joylashgan bo'ladi.

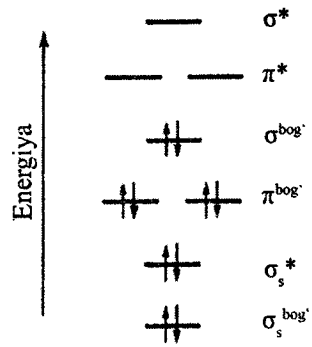
Fikrimizni yaxshi o'rganilgan ferrotsionid $[Fe(CN)_6]^{4-}$ ionining oktaedrik tuzilishdagi kompleksi misolida tasvirlaymiz.



Oktaedr markazida temir (II) atomi joylashgan va unga oltita sianoguruh –C=N-ning har biri uglerod atomi orqali bog'langan.

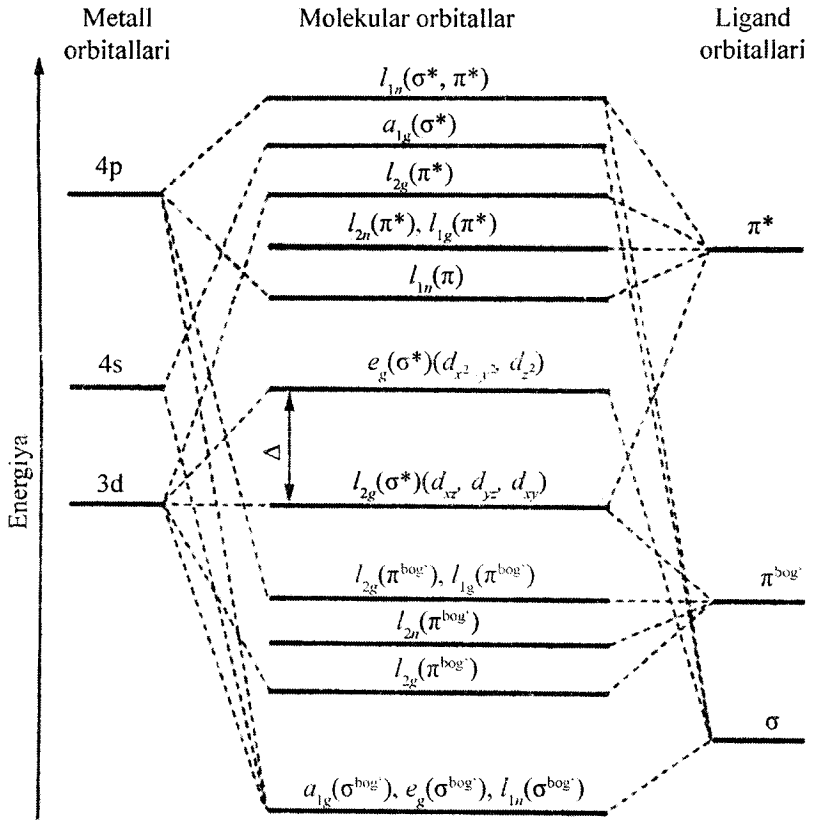
Ferrotsionid ionining valent elektron konfiguratsiyasi temir (II) atom orbitallari va sianid ionining molekular orbitallaridan tarkib topgan. Hosil bo'lgan molekular orbitallar soni mazkur ion yoki molekula tarkibiga kirgan atom orbitallari yig'indisiga doimo teng. Sianid ionining sakkizta orbitali uglerod va azot atomlarining to'rttadan orbitallari yig'indisidan tarkib topgan. Fe^{2+} ionida oltita 3d elektron bor.

Sianid (-C≡N) ionidagi molekular orbitallarning energetik joylashuv chizmasi 8.7-rasmda keltirilgan. Xarf osti «s» belgisi mazkur δ orbitallar azot va uglerod atomlarini *s* orbitallaridan tarkib topganligini anglatadi.



8.7- rasm. **Sianid ionlarining asosiy elektron holatidagi energetik pog'onalarining chizmasi va unda besh juft elektronlarning joylashuvi.**

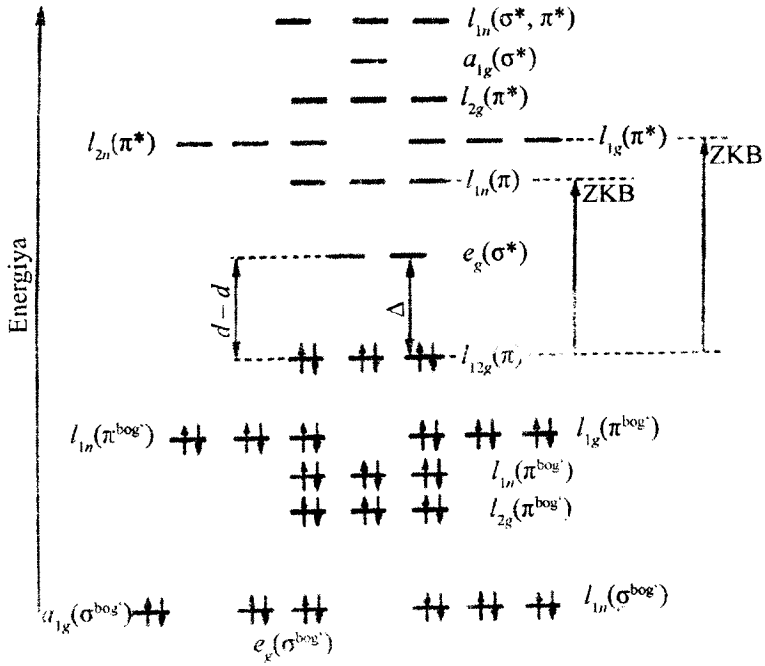
Juft elektronlar bilan to'lgan uchta $\sigma^{bog'}$ orbitallaridan bittasi azot, ikkinchisi uglerod atomi atrofida to'plangan. Ular azot va uglerod «erkin juft elektronlari» deyiladi ostki $\sigma^{bog'}$ uglerod va azot s-bog'iga tegishli, yuqoridagi $\sigma^{bog'}$ uglerod atomi atrofida, o'rtadagi $\sigma^{bog'}$, orbital azot atomi atrofida to'plangan. Elektronlar bilan to'lgan σ va π orbitallardan tashqari sianid ionida bo'sh (vakant) σ^* va π^* orbitallar ham mavjud. Ferrotsionid ioni valent elektron konfiguratsiyasining shakllanishida temir (II)ning 3d, 4s va 4p hamda oltita sianid ionlarini σ va π orbitallari qatnashadi (8.8-rasm).



8.8-rasm. **3d metallarini oktaedrik tizimidagi geksasianidli kompleks molekular orbitallarining chizmasi.**

Kompleksning molekular orbitallarida 42 valent elektron bo'lib ulardan 36 tasi 6 ta ligandga tegishli tsian guruhlarning har birida 2 juft elektron to'plangan, ya'ni koordinatsion bog' hosil qilishda ishtirok etmaydi. 42 elektrondan 6 tasi temir (II) ni 3d elektronidir.

8.8-rasmda ferrotsionid ionining molekular orbitallar chizmasi keltirilgan, 8.9-rasmda mazkur orbitallarda elektronlar joylashuvi 8.10-rasmda kaliy ferrotsianid $K_4[Fe(CN)_6]$ kompleks tuzining suvdagi eritmasini 200–400 nm orasidagi yozilgan yutilish elektron spektri tasvirlangan.



8.9-rasm. **Ferrotsianid $[Fe(CN)_6]^{4-}$ ioni molekular orbitallarining asosiy holatida elektronlarni joylashuvi (yuqori vakant qavatlarning hammasi ko'rsatilmagan) ZKB metalldan ligandga zaryadni ko'chish bandi.**

Ferrotsionid $[Fe(CN)_6]$ ioni molekular orbitallari asosiy energetik holatlarida elektronlarning joylashuv chizmasi, yuqori energetik

vakant orbitallarning bir qismi, ko'rsatilgan: metallning d-orbitalidagi elektronlarni ligandning qo'zg'algan bo'sh orbitaliga o'tishi – zaryadning ko'chish bandi deb ataladi va qisqacha ZKB holida belgilanadi.

8.6-jadvalda ferrotsionid ionining spektridagi to'rtta yutilish bandining λ_{max} qiymatlari keltrilgan. Spektrdagi bandlar o'zaro qoplanib turgani sababli 8.6-jadvaldagi yutilishning molar koeffitsiyenti, o'zaro yaqin to'lqin uzunliklarda sodir bo'layotgan turlicha o'tish bandlarining molar koeffitsiyentlari yig'indisiga mansub.

8.6-jadval

Ferrotsianid $[Fe(CN)_6]^{4-}$ ionlari bo'lgan suvli eritma elektron spektri yutilish bandlarining tavsifi

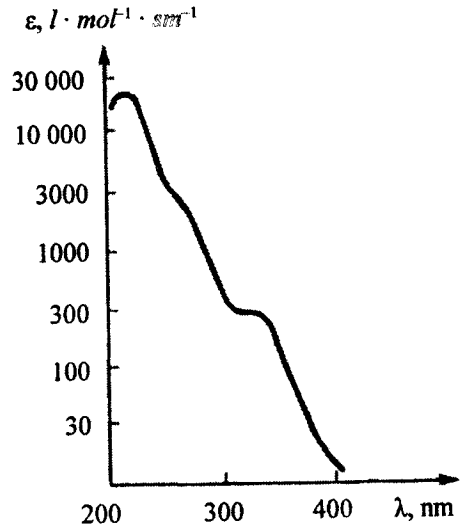
λ_{max} nm	$\varepsilon dm^3 \cdot mol^{-1}sm^{-1}$	Mansubligi
322,5		d - d o'tish
270,0	345	d - d o'tish
218,0	2280	Zaryadni metalldan ligand orbitaliga o'tishi
200,0		

8.8-va 8.9-rasmdagi molekular orbitallar a_{1g}, e_g, t_g, t_u va h.k. belgilari tegishli orbital simmetriyasi va uni bo'linish (yoki ajralish) darajasi (a–bo'linmagan, e–ikkiga, t–uchga ajralgani)ni bildiradi. Bu belgilar orbitallarning farqlash imkonini beradi.

$t_{1g}(\pi^{bog})$ va $t_{2u}(\pi^{bog})$ orbitallardagi elektronlar ligandda lokallashgan; $t_{2g}(\pi)$–orbitaldagi elektronlar (d-elektronlar) asosan metallda lokallashgan. Bo'sh $e_g(\delta^*)$ orbitallar ham asosan metallda lokallashgan. Bo'sh (ya'ni elektronlari yo'q) $t_{1g}(\pi^*)$, $t_{2u}(\pi^*)$ orbitallar faqat ligandlarda: bo'sh $t_{1u}(\pi^*)$ va $t_{2g}(\pi^*)$ orbitallar ko'proq ligandlarda lokallashgan.

Cho'qqisi 322,5 va 270,0 nm da bo'lgan, intensivligi kichik bandlar $\mathbf{t_{2u}}(\pi^* \rightarrow lg\ (\delta^*)$, ya'ni d → d o'tishga tegishli.

Cho'qqisi 218,0 va 200,0 nm dagi (200 nm dagi ikkinchi band 8.10-rasmda ko'rsatilmagan) intensiv yutilish bandlari elektronning metalldan ligandga o'tish $t_{2g}(\pi) \rightarrow t_{1u}(\pi^*)$ va $t_{2g}(\pi) \rightarrow t_{2u}(\pi^*)$ zaryadning ko'chish bandi (ZKB)ga tegishli.



8.10-rasm. **Kaliy ferrosianidni $K_4[Fe(CN)_6]$ suvdagi eritmasini yutilish electron spektri.**

Ligand orbitallari orasida elektron o'tishilarga tegishli bandlar yanada qisqa to'lqin uzunlikda bo'lgani sababli 8.10-rasmda ko'rsatilmagan.

Yutilish elektron spektridagi bandlarning o'rni va intensivligiga erituvchining tabiati ta'sir etadi. Bir erituvchini boshqasiga almashtirish, yutilish bandini batoxrom yoki gipsoxrom siljishiga va qisman intensivligining o'zgarishiga sabab bo'ladi. Moddaning yutilish spektriga qutbsiz erituvchiga nisbatan qutbli erituvchi ko'proq ta'sir etadi.

Anorganik moddaning yutilish spektriga erituvchi ta'sirini quyidagi misollarda kuzatish mumkin.

Kobalt (II) xlorid $CoCl_2$ etanoldagi eritmasi ko'k rangli (kompleks tetraedrik konfiguratsiyaga ega), suvdagi eritmasi – pushti rangli (oktaedrik konfiguratsiyali akvo kompleks).

Aluminiy xloridi etanol eritmasida dimer Al_2Cl_6 holida ko'k rangda. Aluminiy xloridning suvli eritmasi rangsiz chunki suvda mazkur tuz rangsiz Al^{3+} va Cl^- ionlariga to'liq dissotsiyalanadi.

8.2.4. Absorbsion tahlil usullari

Kolorimetriya, fotokolorimetriya va spektrofotometriya tahlilni absorbsion usuliga mansub farmakopeya usullaridir.

Kolorimetriya – eng oddiy eng qadimiy usul bo'lib, suyuqliklar rangini solishtirishga asoslangan.

Ko'pincha (hamma vaqt bo'lmasada) kolorimetriyada yorug'likni yutilish asosiy qonuni bajrilishi talab etilmaydi.

Kollorimetriya asboblari sodda bo'lib, kolrimetrik shisha probirkalar, jo'mrakli shisha silindr, kolorimetr yoki fotometrdan iborat.

Kolorimetr biokimyoda qon tarkibidagi gemoglobinni aniqlashda, farmatsiyada qo'rg'oshin va boshqa og'ir metallar bilan ifloslangan suyuqlik rangini aniqlashda, ayrim hollarda kislota asosli indikator rangiga ko'ra eritmaning pH-qiymatini aniqlashda qo'llanadi.

Kolorimetriyaning eng ko'p tarqalgan uch usuli mavjud: *standart seriyalar*, *ranglarni tenglash* va *suyultirish usulilar*. Keyingi ikki usulning mohiyati o'zaro o'xshash.

Standart seriyalar usuli. Rangli eritma tarkibidagi muayyan (rang beruvchi) modda konsentratsiyasini aniqlash uchun bir xil o'lchamli kolorimetrik shisha probirkalarning 10–12 tasida o'sha moddani, konsentratsiyasi ortib boruvchi, qator erimalari tayyorlanadi. Ularning konsentratsiyasi aniqlanuvchi eritma konsentratsiyasidan 20–30 martadan ortiq farqlanmasligi, ya'ni aniqlanuvchi eritma konsentratsiyasi standart erimalar qatori (seriyasi) oralig'ida bo'lishi kerak. Agar tahlil etilayotgan eritmaning rang ravshanligi standart eritmalar qatoridagi biror eritmaga aynan o'xshash yoki unga yaqin bo'lsa, bu tahlil etilgan eritma konsentratsiyasi, tegishli standart eritma konsentratsiyasi bilan bir xilligini bildiradi.

Kolorimetriyaning bajarilish uslubi juda sodda, murakkab apparat (uskuna) talab etilmaydi ammo muayyan malaka talab etiladi, aniqligi ham yuqori emas (xatolik 5–10 % gacha bo'ladi). Shuning uchun bu usuldan tahlil etiluvchi eritmadagi moddani taqribiy konsentratsiyasini aniqlashda foydalaniladi.

Suyuqlik rangini aniqlashning kolorimetrik varianti formokologiya usullarida, tarkibida rangli farmatsevtik preparat bo'lgan suyuq dori shakli va uning eritmasi rangini aniqlash orqali ularning *sifatini nazorat qilishda juda keng ishlatiladi.*

Tarkibida dori preparati bo'lgan rangli suyuqliklar rangiga doir test o'tkazishda kolorimetriya majburiy hisoblanadi.

Suyuq rangli dori shakli va eritma rangining ravshanligi muayyan talabga javob berishi kerak, buning uchun dori vositasi eritmasining rangi uning standart eritmalari rangiga qiyoslanadi. Tekshiriluvchi suyuqlik va etalon eritmalar bir xil miqdorida, bir xil shisha probirkalarga solinib, jilosiz oq fonda qiyoslanadi. Tekshirilayotgan eritma rangining ravshanligi tegishli etalon eritma rangi ravshanligidan (normativ hujjatda ko'rsatilganidek) ortmasligi shart. Rangi suvdan yoki suvsiz eritma qo'llanganda erituvchi rangidan farq etmagan suyuqlik rangsiz hisoblanadi.

1987-yilda nashr etilgan Davlat Farmakopeyasida jigarrang, sariq, pushti va yashil tusli 28 xil etalon eritmalarni qo'llash nazarda tutilgan. Standart eritmalar (etalonlar) asosiy eritmani, qat'iy chegaralangan mutanosiblikda, 0,1 molar sulfat kislota eritmasi bilan suyultirilib tayyorlanadi. Asosiy eritmalar esa o'z navbatida kobalt (II) xlorid geksagidrati $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, kaliy dixromat, mis sulfat pentagidrati $CuSO_4 \cdot 6H_2O$ va temir (III) xlorid geksagidrati $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ tuzlarini 0,1 m H_2SO_4 da eritib tayyorlanadi.

5 xil hajmli etalon eritmalar, germetik berkitilgan rangsiz shisha probirkalarda yoki kavsharlangan shisha ampulalarda qorong'u joyda saqlanadi. Etalon eritmani saqlash muddati albatta ko'rsatiladi.

Tekshiriluvchi va etalon eritma rang intensivligini (yorqinligi) solishtirish, preparatlarni qo'rg'oshin (II) va boshqa og'ir metallar bilan ifloslanganligini aniqlashda ham qo'llanadi.

Buning uchun, Pb^{2+} miqdori 0,0005 mg/sm^3 (0,00005%)dan ortmagan, tekshiriluvchi eritmaning 10 sm^3 hajmiga 1 sm^3 suyultirilgan sirka kislota 2 tomchi Na_2S eritmasi qo'shiladi, aralashtiriladi va bir daqiqa o'tgach uning rangi, tarkibida 0,0005 mg/sm^3 qo'rg'oshin (III) bo'lgan 10 sm^3 qo'rg'oshin atsetatning sirka kislotadagi etalon eritmasiga 2 tomchi natriy sulfidi qo'shilgan, etalon eritmasining qo'ng'ir-

simon rangiga qiyoslanadi. Tekshiriluvchi eritma rang intensivligi etalon eritma rang intensivligidan ortmasa undagi Pb^{2+} miqdori ruxsat etilgan chegarada deb hisoblanadi.

Natriy sulfidining qo'rg'oshin atsetati bilan reaksiyasidan qo'rg'oshin sulfidi PbS hosil bo'lish natijasida eritma rangi qo'ng'irsimon tusga kiradi.

Temir kationlari mazkur aniqlashga xalaqit bergani sababli ularni yo'qotish chorasi ko'riladi.

Ranglarni tenglash usuli. Ikkita eritma rang intensivligini tenglashning turli usullar mavjud:

a) Birinchi usul. Tekshiriluvchi rangli eritma intensivligi (yorqinligi), aniqlanuvchi moddadan tashqari barcha tarkibiy qisimlari mavjud solishtirma eritmaga qiyoslanadi. Buning uchun rangsiz solishtirma eritmaga, rangi tekshiriluvchi eritma rangiga tenglashguncha (vizual, ya'ni ko'z bilan chamalab) tekshiriluvchi rangli moddadan qo'shaboriladi. Ikkala eritma rangining yorqinligi tenglashganda ulardagi tekshiriluvchi modda konsentratsiyalari ham tenglashadi. Solishtirma eritmaga qo'shilgan aniqlanuvchi modda miqdorini bilgan holda uning tekshiriluvchi eritmadagi miqdori bilib olinadi.

b) Ikkinchi usul. Rang intensivliklarini chamalab tenglash uchun tekshiriluvchi eritmaning rang yorqinligi mazkur moddaning standart eritmasi yorqinligiga tenglashguncha yorug'lik yutiladigan, qatlam qalinligi o'zgartira boriladi.

Standart va tekshiriluvchi rangli eritmalar qatlam qalinliklarini mos ravishda l_c va l bilan belgilansa, aniqlanuvchi modda molar yutilish koeffitsiyenti ε ma'lum bo'lsa, rang intensivliklari teng bo'lgan eritmalar optik zichliklari A ham teng bo'ladi:

$$A = \varepsilon cl = \varepsilon c_x l_x$$

bundan

$$c_x = cl/l_x$$

Rangli eritmaning qatlam qalinligini tekshiriluvchi va standart eritmalar qo'yilgan ikkita bir xil idishga turli qalinlikda tushirilgan

tiniq, rangsiz plastinkalar bilan ta'minlangan Dyubosk kolorimetrida o'lchash mumkin.

Yorug'lik manbayidan tarqalayotgan ikkita bir xil yorug'lik oqimi shisha silindrlarga quyilgan eritmalardan o'tadi. Ikkala eritmalardan o'tgan yorug'lik oqimlarining intensivligi kolorimetrning okular moslamasida kuzatiladi, silindrdagi tiniq plastinkalar eritma hosil qilgan qatlam qalinligini o'zgartirib okulardagi tasvirlar 2 qismini ravshanligi tenglanadi va eritma quyilgan silindr tubidan unga tushirilgan plastinka orasidagi masofa l va l_x lar o'lchanadi.

d) Uchinchi usul. Ikki xil suyuqlikdan o'tgan yorug'lik oqimlari yorqinligini fotometr yordamida ham tenglash mumkin. Buni yorug'likni yutadigan eritma qatlam qalinligini yoki solishtirma eritma konsentratsiyasini o'zgartirmasdan balki eritmalarga tushayotgan yorug'lik oqimlaridan birini qisman to'sib amalga oshiriladi.

O'lchash ikkita bir xil kyuvetalarni biriga aniqlanuvchi moddaning tekshiriluvchi eritmasi, ikkinchisiga – erituvchi va aniqlanuvchi moddadan tashqari mavjud qo'shimcha moddalar ayni o'sha miqdorda qo'shilgan, solishtirma eritma quyib bajariladi. Ikki kyuvetadan o'tayotgan yorug'lik intensivligi solishtirma (ya'ni rangsiz erituvchi) eritma quyilgan kyuvetaga tushayotgan yorug'lik oqimini diafragma vositasida to'sib, kamaytirib, tenglanadi. O'lchov bajarilishidan avval fotometrni o'lchov vositasi aniqlanuvchi moddani ma'lum konsentratsiyali etalon eritmalarida darajalanadi (sozlanadi).

Ranglarning tenglash usulini aniqligi katta emas xatolik ±5–10% ni tashkil etadi.

Suyultirish usulining mohiyati ham tekshiriluvchi va standart eritmalar rang intensivligini tenglashga asoslangan, faqat bunda ikkala etirmadan biri, rangi kuchlirog'ining rangi ikkinchisiga tenglashguncha suyultiriladi.

Bu usulda yorug'lik yutilishining asosiy qonuni bajarilishi shart emas.

Usulning aniqligi katta emas, yuqoridagi kabi xatolik 5–10% ni tashkil etadi.

Fotokolorimetriya – tekshiriluvchi eritmadan, monoxromatik bo'lmagan yorug'lik oqimini fotokolorimetr va fotoelektrokolo-

rimetrdagi fotoelement vositasida o'lchashga asoslangan. Yorug'lik manbaing (odatda, chulg'am lampasi)dan chiqqan yorug'lik oqimi, muayyan oraliqdagi to'lqin uzunliklarga ega bo'lgan nurlarnigina o'tkazuvchi nursuzgich (svetafiltr)dan o'tgach tekshiriluvchi eritma quyilgan kyuvetadan o'tadi va yorug'lik energiyasini elektr energiyasiga aylantiruvchi fotoelementga tushadi. Tekshiriluvchi eritmada yorug'likning so'nishi qanchalik kuchli (ya'ni optik zichligi qanchalik katta) bo'lsa, fotoelementga tushgan yorug'lik energiyasi shunchalik kam bo'ladi.

Fotokolorimetrlar, har xil to'lqin uzunliklardagi yorug'likni maksimal o'tkazuvchi turli nursuzgichlar bilan jihozlangan.

Yaqin UB va (ko'proq) ko'rinadigan soha nurlarida ishlovchi turli tuzilishdagi fotoelektrokolorimetrlar ishlab chiqilgan. Nursuzgichlar, odatda, turli tarkib va rangdagi shishalar bo'lib, bir necha o'n nm, taqriban 20 dan 50 nm gacha oraliqdagi nurlarni o'tkazadi.

Bir yoki ikkita fotoelementli fotokolorimetrlar ko'p tarqalgan. Bitta nur tizimida ishlatiladigan fotoelektrokolorimetrlarda bitta fotoelement bo'ladi. Ikkita fotoelementli fotoelektrokolorimetrlar ikkita yorug'lik oqimi energiyalarini o'lchaydi. Yorug'lik oqimidan biri solishtirma eritmadan, ikkinchisi tekshiruvchi eritmadan o'tadi.

Fotoelektrokolorimetrda optik zichlik yoki yorug'lik o'tkazuvchanlikni faqat bir necha nursuzgichlardagina o'lchash imkoni borligi sababli ularda uzluksiz spektrni yozib bo'lmaydi.

Tahlil etiluvchi eritma konsentratsiyasi – muayyan nursuzgich va qatlam qalinlikda yorug'likning yutilish qonuniga muvofiq yoki darajalash chizmasi usulida amalga oshiriladi.

Keyingi usulda yorug'lik yutilish qonunining qat'iyan bajarilishi shart emas.

Konsentratsiyani fotokolorimetrik aniqlash xatoligi ±3% dan oshmaydi.

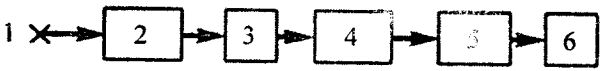
Usulning sezgirligi nisbatan yuqori va optik zichlik, (o'tkazuvchanlik) natijalarining takroriyligi va selektivligi yaxshi, qo'llanadigan uskuna ham sodda. Ammo eritmadan o'tayotgan yorug'lik oqimining monoxromatik emasligi analitik o'lchovlar aniqligi va takroriyligini pasaytiradi.

Fotokolorimetriya kimyoviy tahlil amaliyotida keng qo'llanadi. Masalan, dietilstil-bestrel, levomitsetin, mentol, novokain, pilokarpin-gidraxloridi, rutin, streptomitsin, etakridin laktat va qator dori preparatlar tahlili ana shu usulda bajariladi.

Spektorfotometriya – molekular absorbsion tahlil usullarining ichida mukammalrog'i bo'lib – boshqa usullarga nisbatan ko'proq qo'llanadi. Bu usul yorug'lik oqimini keng ~ 185 nm dan ~ 1100 nm oralig'ida ya'ni: ultrabinafsha (UB), ko'rinaligin (K) va yaqin infraqizil soha yorug'lik oqimlarini qayd etuvchi, spektrofotometrda bajariladi. Yorug'likni monoxromatlanish darajasi yuqori bo'lib, ~0,2–5 nm ni tashkil etadi.

Analitik kimyoda qo'llanadigan ko'pchilik spektrofotometlarda yorug'lik oqimini monoxromatlash, yorug'likni tarkibiy qismlarga – spektrga, ajratuvchi – dispersiyalovchi prizma va diffraksion panjara vositasida amalga oshiriladi.

Turli tuzilishdagi bir nurli (bir kanalli) va ikki nurli (ikki kanalliq) spektrofotometrlar ishlab chiqarilgan. 8.11-rasmda spektrofotometr ishini ta'minlovchi asosiy tarkibiy qismlar blok chizmasi keltirilgan.



8.11-rasm. **Spektrofotometrning asosiy blok chizmasi:**
1 – nur manbayi; 2 – monoxromator; 3 – kyuvetalar bo'limi; 4 – nurni qabul qiluvchi (fotoelement); 5 – kuchaytirgich; 6 – registrator – strelkali yoki yozib oluvchi asbob.

Nur manbayi (1)dan chiqqan yorug'lik monoxromatorda (2)da spektrga ajraladi. Monoxromatlangan yorug'lik nuri, tekshiriluvchi va solishtirma eritmalar qo'yilgan bo'lim (3)dan o'tadi. Eritmalar qo'yilgan kyuvetalardan o'tgan yorug'lik nurni qabul qiluvchi va elektr (foto) tokka aylantiruvchi fotoelement (4)ga tushadi, fototok kuchaytirilgach (5) registrator – qayd etuvchi moslama (6)da spektral egrilik tarzida yoziladi yoki o'lchov asbobining strelkasidan natija yozib olinadi.

Spektrofotometrning yorug'lik nuri manbayi sifatida, ko'rinadigan nurlar sohasi uchun chulg'am lampasi ishlatiladi. Chulg'am lampasi – (simob lampasidagidek uzlukli nur emas balki) uzluksiz yorug'lik oqimini chiqaradi. Spektrning UB diapazonida (~ 200–350 nm oralig'ida) ishlash uchun vodorod yoki deyteriy lampasi ishlatiladi.

Yorug'lik nurini spektrga ajratish uchun monoxromotor sifatida ko'pincha, yuqorida bayon etilganidek, prizma yoki diffraksion panjara ishlatiladi. Ko'rinuvchan va yaqin IQ sohada ishlash uchun shisha prizma hamda shisha kondensor botiq linza va kyuvetalar ishlatiladi. ~ 200–400 nm UB oralig'ida ishlaganda kvars shishasidan yasalgan prizma, kondensor va kyuvetalar ishlatiladi, chunki oddiy shisha UB nurlarni o'tkazmay yutib qoladi.

Bir nurli tizimda ishlovchi spektrofotometrda yorug'lik oqimiga, kyuvetalar bo'limida, ketma-ket solishtirma (nolinchi eritma) va tekshiriluvchi eritma quyilgan kyuvetalar qo'yiladi. Ikki nurli sxemada ishlovchi spektrofotometrning kyuvetalar bo'limida bir vaqtning o'zida solishtirma kanalga nolinchi eritma, o'lchanadigan nur yo'liga tekshirshuvchi eritma quyilgan kyuveta o'rnatiladi.

Nolinchi va tekshiruvchi eritmalar quyilgan kyuvetalar qalinligi mutlaqo bir xil bo'lishi shart. Yorug'likni yutuvchi qatlam qalinligi 1 sm li kyuvetaning o'lchamlarini farqi $(20 \pm 1)^0$C haroratda $\Delta l = 0{,}005$ sm dan ortmasligi kerak.

Toza erituvchi bilan to'ldirilgan ikkala kyuvetadagi suyuqliklar ayni bir to'lqin uzunlikdagi optik zichliklari bir xil bo'lishi kerak. Spektrofotometrning to'lqin uzunlik (yoki to'lqin soni) qiymatlari golmiy perxlorat standart eritmasi, simobli, deyteriy va vodorod nurlanish lampalari vositasida tekshiriladi (8.7-jadval).

Spektrofotometrning 200–800 nm oralig'ida to'lqin uzunlikning o'lchashdagi xatolik ±2 nm tashkil etadi.

Spektrofotometrning optik zichliklar (yoki o'tkazuvchanlik) shkalasi qiymatlarining to'g'riligi $K_2Cr_2O_7$ kaliy dixromatni sulfat kislotadagi standart eritmadasida tekshiriladi. 8.8-jadvalda kaliy dixromat standart eritmasini muayyan to'lqin uzunliklardagi solishtirma yutilish koeffitsiyentlari keltirilgan.

8.7-jadval

Standartlarning yutilish spektridagi maksimumlari (Ho golmiyperxlorat eritmasi, Hg-simob bug'lari lampasi D-deyteriy lampasi, H-vodorod lampasi)

λ, nm	λ, nm	λ, nm	λ, nm
241, 15 Ho	313, 16 Hg	404, 66 Hg	536, 3 Ho
253, 7 Hg	334, 15 Hg	435, 83 Hg	546, 07 Hg
287, 15 Ho	361, 5 Ho	486, 0 D	576, 06 Hg
302, 25 Hg	365, 48 Hg	486, 13 H	579, 28 Hg
			656, 07 Hg

8.8-jadval

Kaliy dixromat standart eritmasini turli to'lqin uzunlik λ lardagi solishtirma yutilish E koeffitsiyentlari

λ, nm	E	E qiymatlaridagi mumkin bo'lgan chetlanishlar
230	124,5	122,9–126,2
257	144,5	142,8–146,2
313	48,6	47,0–50,3
350	107,3	105,6–109,0

Kaliy dixromatning standart eritmasini tayyorlash uchun 57,0–63,0 mg 130°C quritilgan $K_2Cr_2O_7$ ni 1000,00 sm^3 hajmli o'lchov kolbada, 0,005 molarlik sulfat kislotada eritiladi va o'sha kislota eritmasi bilan kolbaning belgisigacha suyultiriladi.

O'lchangan optik zichlik to'g'riligini tekshirish uchun standart eritma sifatida kaliy nitratning 0,3 molarlik suvli eritmasi va kaliy dixromat $K_2Cr_2O_7$ ni 0,05 molarli KOH dagi 0,0001 molarlik eritmasi ishlatiladi. Ularning molar yutilish koeffitsiyentlari 8.9-jadvalda keltirilgan.

8.9-jadval

Kaliy xromat va nitratlar suvdagi eritmalarini molar yutilish koeffitsiyentlari ε ($dm^3 \cdot mol^{-1} \cdot sm^{-1}$) (V.M.Peshkova va M.I.Gromova keltirgan ma'lumotlar)

λ, nm	ε		λ, nm	ε	
	K_2CrO_4	KNO_3		K_2CrO_4	KNO_3
254	2570	3,59	313	193,5	5,26
265	3160	1,56	334	985	0,45
280	3290	3,68	366	4410	–
289	2086	5,61	405	1330	–
297	927	6,84	436	310	–
303	498	6,93	–	–	–

Spektrofotometriyani – vositasiz, differensial, hosilaviy va spektrofotometrik titrlash turlari ishlab chiqilgan.

Tahlil etiluvchi eritmadagi moddaning konsentratsiyasi spektrofotometrik usulda ham fotokolorimetriya usuldagi kabi yorug'lik yutilishining asosiy qonuni yoki darajalash chizmasi asosida aniqlanadi.

Spektrofotometrik usullar fotoelektrokolorimetriyaga nisbatan yuqori aniqlik va sezgirlikka ega. Moddani aralashmadan ajratmasdan aniqlash imkonini beradi hamda ko'rinadigan soha nurlarini yutmaydigan (rangsiz) (ammo UB diapazonda yutilish bandi bo'lgan) moddalarni aniqlashda qo'llanadi. Spektrofotometrik o'lchashlarning nisbiy xatosi ± 2% dan ortmaydi.

Foto va fotoelektrokolorimetriyadan farqli spektrofotometriyada optik zichlikni faqat ko'rinuvchan nur to'lqin uzunliklar orasidagina emas balki keng spektral diapazonda UB K, IQ sohalarda ham yozish mumkin.

Boshqa fotometrik usullarga nisbatan spektrofotometriya turli anorganik va organik moddalarni aniqlashda kengroq qo'llanadi.

8.2.5. Miqdoriy fotometrik tahlil

Fotometrik aniqlashning shartlari. To'g'ri natija olish uchun fotometrik o'lchovdan avval (zarur bo'lsa) fotometrik reaksiya o'tkaziladi va tahlilga asos bo'ladigan to'lqin uzunlik, tekshiriluvchi eritmaning me'yoriy konsentratsiyasi, nur yutiladigan eritmaning qatlam qalinligi (ya'ni eritma quyiladigan kyuvetaning qalinligi) hamda solishtirma (nolinchi) eritma aniqlanadi.

1. *Tahlilga asos bo'luvchi analitik to'lqin uzunlikni tanlash.* Fotometrik o'lchov o'tkaziladigan to'lqin uzunlik – analitik to'lqin uzunlik deyiladi. Analitik to'lqin uzunlikni tanlash uchun avvalo tahlil etiluvchi modda eritmasini imkon qadar kengroq to'lqin uzunliklar orasida yutilish spektri yozib olinadi va eng intensiv (kuchli) yutilish bandining maksimumiga tegishli to'lqin uzunlik aniqlanadi. Fotometrik o'lchashlar aynan shu aniqlangan analitik to'lqin uzunlikda o'tkaziladi. Yutilish bandining intensivligi kam bo'lgan to'lqin uzunliklarida fotometrik o'lchashni o'tkazish tavsiya etilmaydi.

2. *Tekshiruvchi eritma konsentratsiyasi va nurni yutuvchi qatlam qalinligini tanlash.* Yuqorida ko'rsatilgandek, fotometrik o'lchovlarning optik zichlik A ni 0,2 dan 0,6 oralig'ida o'tkazish maqsadga muvofiq, chunki aynan shu oraliqda fotometrik o'lchov tizimli xatosi kam bo'ladi. Minimal tizimli xato A=0,434 da bo'ladi (fotometrik tahlil sezgirligi va xatolari bo'limida bu asoslangan). Shuning uchun tekshiruvchi eritma konsentratsiyasi (c) va qatlam qalinligi (l) shunday tanlanmog'i lozimki, optik zichlik $A=\varepsilon cl$ qiymati 0,2 bilan 0,6 orasida bo'lsin. Bunda ε-aniqlanuvchi moddaning molar yutilish koeffitsiyenti. Agar $l=1$ sm bo'lsa, $A=0{,}434$ bo'lishi uchun konsentratsiya taqriban

$$c=0{,}434/\varepsilon$$

bo'lishi kerak.

Ana shunday konsentratsiyada yorug'likning yutilish qonunidan chetlanish kuzatilmasligi kerak. Shuning uchun tahlil o'tkazishdan avval aniqlanuvchi moddani turli aniq konsentratsiyali etalon eritmalar qatori tayyorlanib yorug'likning yutilish qonuni bajariladigan konsentratsiyalar va optik zichliklar oralig'i aniqlanadi. Agar $A=0{,}434$

o'rganilgan oraliqda bo'lsa, tahlil etiluvchi eritma A=0,434 qiymatiga mos konsentratsiyada tayyorlanadi.

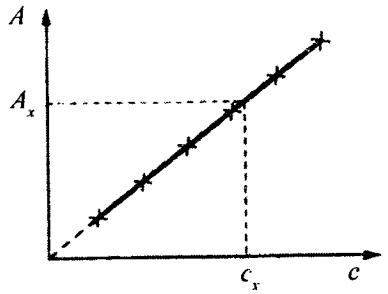
3. *Solishtirma eritmadan foydalanish.* Tekshiriluvchi eritma moddaning erituvchidagi eritmasidangina iborat bo'lsa, solishtirma (nolinchi) eritma sifatida toza erituvchi qo'llanadi. Agar tekshiriluvchi eritmada tekshiriluvchi modda bilan birga boshqa yordamchi moddalar ham eritilgan bo'lsa, solishtirma eritmada tekshiriluvchi moddadan tashqari tekshiriluvchi eritmaning barcha tarkibiy qismi (qo'shimchalari) ayni o'sha miqdorda (konsentratsiyada) bo'lishi shart.

Barcha o'lchovlar solishtirma eritmaga nisbatan o'lchanadi.

Fotometrik tahlil (agar uslubda boshqacha shartlar talab etilmagan bo'lsa) eritma tayyorlanishi bilanoq tezda amalga oshirilgani yaxshi. Chunki eritma quyilgan kyuvetalar kyuveta kamerasida uzoqroq turib qolsa isish oqibatida kyuveta devorlarining ichki tomonida mayda havo pufakchalar paydo bo'lishi, fotometrik o'lchov natijalariga salbiy ta'sir etib, xatolikni oshiradi.

Modda konsentratsiyasini topish. Fotometrik o'lchov natijasi asosida tekshiriluvchi eritmadagi moddaning konsentratsiyasi turli usullarda topiladi.

Darajalangan chizma (kalibrlash grafigi) *usuli.* Analitik to'lqin uzunlikda besh-oltita aniq konsentratsiyali (c) etalon eritmalarning o'lchangan optik zichliklari (A) natijalari asosida A~c koordinatlarida (kalibrlash) darajalangan chizma chiziladi (8.12-rasm).



8.12-rasm. **Fotometrik o'lchashlar asosida chizilgan kalibrlash chizmasi.**

Etalon eritmalarning optik zichliklari qanday sharoitda o'lchangan bo'lsa (kyuveta analitik to'lqin uzunlik, solishtirma eritma) xuddi o'shanday sharoitda tahlil etiluvchi eritmaning optik zichligi A_x o'lchanadi. Darajalangan chizma bo'yicha o'lchangan A_x ga mansub c_x-aniqlanuvchi moddaning konsentratsiyasi topiladi. Yorug'lik yutilish qonunidan chetlanish alomatlari kuzatilganda ham darajalash chizmasini chizib undan foydalanish mumkin.

Bir standartli usul. Bu usul yorug'likning yutilish qonuni bajarilgan hollardagina qo'llanishi mumkin. Uning mohiyati quyidagicha: standart deb ataluvchi, tahlil etiluvchi moddaning aniq konsentratsiyali c_{st}-standart eritmasi tayyorlanib, solishtirma eritmaga nisbatan uning optik zichligi o'lchanadi. So'ngra ayni o'sha kyuveta va o'sha sharoitda noma'lum konsentratsiyali tekshiriluvchi eritma optik zichligi $A(x)$ o'lchanadi. Yorug'likni yutilish asosiy qonuni bajarilganda

$$A(ct)=\varepsilon c(ct)l$$
$$A(x)=\varepsilon c(x)l$$

bunda

$$C(x)=\frac{A(x)}{A(ct)}c(ct)$$

Molar yoki solishtirma yutilish koeffitsiyenti asosida konsentratsiyani aniqlash. Bu usul ham yorug'likning yutilish asosiy qonuni bajarilgandagina qo'llanadi. Molar (ε) yoki solishtirma (E) yutilish koeffitsiyentlarining qiymatlari ma'lum bo'lishi kerak. Agar ε va E noma'lum bo'lsa, aniqlanuvchi moddani eritib, tayyorlangan aniq konsentratsiyali etalon eritmalarni analitik to'lqin uzunlikda o'lchangan optik zichliklaridan ε yoki E ning o'rtacha qiymati hisoblanadi.

Dastlabki, konsentratsiyasi $c(x)$ bo'lgan tahlil eritiluvchi eritmani, yorug'lik yutiladigan qatlam qalinligi (l) bo'lgan kyuvetada, analitik to'lqin uzunlikdagi optik zichlik $A(x)$ o'lchanadi. O'lchangan $A(x)$ qiymatni yorug'lik yutilishini asosiy qonunga qo'yib $c(x)$ kontsentratsiyasi hisoblanadi:

$$A(x)= \varepsilon c(x)\, l \qquad c(x)=A(x)/\varepsilon l$$

yoki

$$A(x)=EW \qquad W(x)=A(x)/El$$

bunda $c(x)$ mol/dm^3 birligida, W(x) esa g/100 sm^3, 100 sm^3 eritmadagi erigan modda massasini anglatadi.

Standart qo'shimchalar usuli. Mazkur usul ham yorug'likning yutilish asosiy qonuni bajarilgan holda qo'llanadi.

Ikkita eritma tayyorlanadi: birinchisi – aniqlanuvchi moddaning dastlabki $c(x)$ noma'lum konsentratsiyali eritmasi va ikkinchisi – birinchi eritmaga tahlil etiluvchi moddaning aniq miqdori qo'shilgan (standart qo'shimcha) eritma. Natijada ikkinchi eritmaning konsentratsiyasi. $c(x)+c$ bo'ladi, bunda c-standart qo'shimcha hisobiga ortgan konsentratsiya.

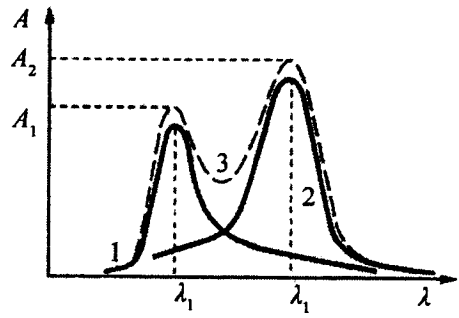
Ikkita eritmaga tegishli A_1 va A_2 optik zichliklar bir kyuvetaning o'zida, analitik to'lqin uzunlikda ketma-ket o'lchanadi. Yorug'lik yutilish asosiy qonunini bajarilish sharti bilan quyidagi ifodalarni yozish mumkin:

$$A_1= \varepsilon \cdot c(x)\cdot l$$
$$A_2= \varepsilon [c(x)+c] l$$
$$A_1/A_2=c(x)/c(x)+c$$
$$A_1c(x)+A_1c=A_2c(x)$$
$$c(x)(A_2-A_1)=A_1c,$$
$$c(x)=(A_1/A_2-A_1)\cdot c$$

Bir necha moddalar birgalikda mavjudligida ular konsentratsiyalarini aniqlash. Bu usul yorug'lik yutilishining asosiy qonuniga muvofiq optik zichlikning additivlik (yig'iluvchanlik) qonuniga asoslangan.

Tahlil etiluvchi eritmada bir vaqtning o'zida o'zaro kimyoviy reaksiyaga kirishmaydigan ikki xil: 1 va 2-tarkibiy qismlar mavjud bo'lsin. Yutilish spektrida 1 tarkibiy qism yutilish bandining maksimumi λ_1 ikkinchi tarkibiy qism yutilish bandining maksimumi λ_2 nm da bo'lsin.

Spektrdagi ikki band o'zaro qisman qoplangani sababli eritmani ikkala to'lqin uzunlikdagi optik zichliklari ikkala tarkibiy qism optik zichliklari yig'indisidan iborat (8.13-rasm).



8.13.rasm **Bitta eritmada mavjud bo'lgan ikki xil moddaning yutilish spektr:**

1 – birinchi tarkibiy qismni yutilish spektri; 2 – ikkinchi tarkibiy qismni yutilishn spektri; 3 – eritmani yig'indi yutilish spektri.

Additivlik qonuniga binoan optik zichliklarni quyidagicha ifodalash mumkin:

$$A_1 = \varepsilon(1)_{\lambda 1}\, c_1 l + \varepsilon(2)_{\lambda 1} c_2 l$$
$$A_2 = \varepsilon(1)_{\lambda 2}\, c_1 l + \varepsilon(2)_{\lambda 2} c_2 l$$

bunda $\varepsilon(1)_{\lambda 1}$ va $\varepsilon(2)_{\lambda 1}$ – λ_1 to'lqin uzunlikdagi 1- va 2- tarkibiy qismlarning molar yutilish koeffitsiyentlari: $\varepsilon(1)_{\lambda 2}$ va $\varepsilon(2)_{\lambda 2}$ – mos ravishda 1- va 2 - tarkibiy qismlarni λ_2 to'lqin uzunlikdagi molar yutilish koeffitsiyentlari: c_1 va c_2 birinchi va ikkinchi tarkibiy qismlarning eritmadagi konsentratsiyalari.

Mazkur ikki noma'lumli tenglamani yechib c_1 va c_2 konsentratsiyalarini hisoblash mumkin:

$$c_1 = (\varepsilon(2)_{\lambda 2} A_1 - \varepsilon(2)_{\lambda 1} A_2) / [\varepsilon(2)_{\lambda 2}\varepsilon(1)_{\lambda 1} - \varepsilon(2)_{\lambda 1}\varepsilon(1)_{\lambda 2}]l$$
$$c_2 = (\varepsilon(1)_{\lambda 1} A_2 - \varepsilon(1)_{\lambda 2} A_1) / [\varepsilon(1)_{\lambda 1}\varepsilon(2)_{\lambda 2} - \varepsilon(1)_{\lambda 2}\varepsilon(2)_{\lambda 1}]l$$

Tahlil etiluvchi eritmada ikkidan ortiq aniqlanuvchi moddalar bo'lgan holda ham shu kabi o'lchashlar va hisoblarni amalga oshirish mumkin.

Ko'rib chiqilgan usul vositasida mis, kobalt va nikel birga kelganda ularning kompleksonatlari aralashmasini uch to'lqin uzunlikda (436; 367; 328 nm) amidopirin va kofeinni -272 va 255 nm dikain va novokainni -311 va 290 nm va h.k. aralash eritmalarini fotometrik o'lchab aniqlash mumkin.

8.2.6. Differensial fotometrik tahlil. Hosilaviy spektrofotometriya haqida tushuncha

Yuqorida bayon etilgan, vositasiz fotometriya deb ataluvchi usullarda aniqlanuvchi modda eritmasining optik zichligi, optik zichligi nolga yaqin (nol deb qabul qilingan), solishtirma eritmaga nisbatan (bevosita) o'lchanadi.

Vositasiz spektrofotometriya usullaridan tashqari differensial spektrofotometriya (fotometriya) *va hosilaviy spektrofotometriya usullari ham ishlab chiqilgan.*

Differensial va hosilaviy spektrofotometriya usullarini zamonaviy usullar darajasigacha rivojlantirish va ayniqsa bu usullarni dorivor moddalar tahliliga qo'llanishiga rus olimlari V.G.Belikov va B.N.Vergeychiklar katta xissa qo'shdilar.

Differensial spektrofotometriya (fotometriya). Tahlil etiluvchi eritma; optik zichligi noldan (ancha katta (0,1–1,0) bo'lgan solishtirma muhit (solishtirma eritma, diafragma, optik pona)ga nisbatan o'lchanadigan spektrofotometriya usuli *differensial spektrofotometriya yoki differensional fotometriya* deb ataladi.

Differensial spektrofotometriyaning afzalliklaridan biri – aniqlashdagi xatolik kamayadi.

Nurning qaytarish xususiyati ko'proq bo'lgan moddaning IQ sohadagi nur o'tkazish qobiliyati 10–20% ga kamaygani sababli, yutilish bandini talqin etish qiyinlashgan hollarda, differensial spektrofotometriya qo'llanadi. Bu usulda solishtirma kanal (nurning

solishtirma eritmadan o'tadigan yo'li)ga yorug'lik oqimining bir qismini yutib qoladigan diafragma o'rnatiladi. Natijada o'tkazuvchi kanal kengayib IQ spektr tiniqlashadi. Yutilish bandlarini qiyoslash (identifikatsiya) osonlashadi.

Differensial spektrofotometriyani turli variantlaridan, - analitik kimyo amaliyotida, eng oddiysi tahlil etiluvchi eritmaning optik zichligini ayni shu moddaning biroz kichikroq konsentratsiyali eritmasiga nisbatan (solishtirib) o'lchash, ko'proq qo'llanadi. Bu holda o'lchangan *nisbiy optik zichlik Ax*, tahlil etiluvchi eritma va solishtirma eritma optik zichliklari ayirmasiga teng bo'ladi.

Eritmaning konsentratsiyasi katta (taqriban 10% li eritmalarda), shu sababdan optik zichligi katta bo'lgan hollarda, ana shu usul qo'llanadi. Optik zichlikning yuqori qiymatlari bevosita o'lchanganda spektrofotometrik xatoliklar ortib ketadi. Tarkibida tahlil etiluvchi modda bo'lgan eritmani solishtirma eritma sifatida qo'llash, eritma optik zichligi *Ax* ning o'lchash xatoligini kamaytiradi, yorug'lik yutilish shkalasi (oralig'i) kengayib, aniqlash xatoligi bir foizdan kichik qiymatigacha kamayadi.

Tekshiriluvchi va solishtirma eritmalar optik zichliklarining farqi minimal bo'lib,solishtirma eritmaning optik zichligi katta ($A=1$gacha) bo'lgan hollarda o'lchash xatoligi eng kam bo'ladi.

Ammo amalda yorug'lik xaddan ortiq yutiladigan katta konsentratsiyali eritmadan solishtirma eritma sifatida foydalanilmaydi chunki bu holda nurni qabul qiluvchi fotoelementga tushadigan yorug'lik energiyasi kamayib ketadi, natijada yorug'likni qabul qiluvchi uskuna (priyomnik) barqarorligi kamayadi. Signal shovqin nisbati (shovqinlar darajasi spektrofotometr tuzilishiga bog'liq) kamayadi. Yorug'lik oqimi energiyasini oshirish uchun spektrofotometr tirqish kengligining orttirishga to'g'ri keladi.

Usulining mohiyati: aniqlanuvchi moddani qator (5–6 ta) har xil ammo aniq konsentratsiyali etalon eritmalari tayyorlanadi $c_1c_2c_3 \rightarrow c_p$. Avval analitik to'lqin uzunlik o'rnatilib, spektrofotometrning ikkala kanaliga bir xil kyuvetalarda, keyingi o'lchashlarda solishtirma eritma vazifasini bajaradigan konsentratsiyasi c_1 bo'lgan etalon eritmalar o'rnatiladi va optik zichlik shkalasining strelkasi $A=0$ ga o'rnatiladi.

So'ngra, o'zgarmas analitik to'lqin uzunlikda har bir etalon eritma $A_i(i=1,2,3...n)$ va tahlil etiluvchi eritma A_x optik zichliklari konsentratsiyasi c_o va zichligi A_0 bo'lgan etalon eritmaga nisbatan o'lchanib, tahlil etiluvchi eritmani c_x konsentratsiyasi quyidagicha topiladi.

Hisob usuli. Yorug'likni yutilish asosiy qonunini bajarilgan holda, qonunga muvofiq:

$$A_x = \varepsilon l/(c_x - c_0)$$
$$c_x - c_0 = A_x / \varepsilon l$$
$$c_x = c_0 + A_x / \varepsilon l$$

bunda ε – moddaning molar yutilish koeffitsiyenti; l – yorug'lik o'tayotgan qavat qalinligi.

Agar $1/\varepsilon l$ ni qayta hisoblash omili F bilan belgilansa, $F=1/\varepsilon l$ oxirgi tenglik quyidagi ko'rinishga keladi:

$$c_x = c_0 + FA_x$$

c_0 – konsentratsiyali etalon eritmaga nisbatan o'lchangan eritmaning optik zichligi A_x asosida aniqlanuvchi moddaning c_x konsentratsiyasi ana shu formuladan hisoblanadi.

Qayta hisoblash omili F etalon eritmalarni c_0 konsentratsiyali etalonga nisbatan o'lchangan optik zichliklari A_i asosida quyidagicha hisoblanadi:

$$A_i = \varepsilon l(c_1 - c_0), \quad F = 1/\varepsilon l = (c_i - c_0)/A_i$$

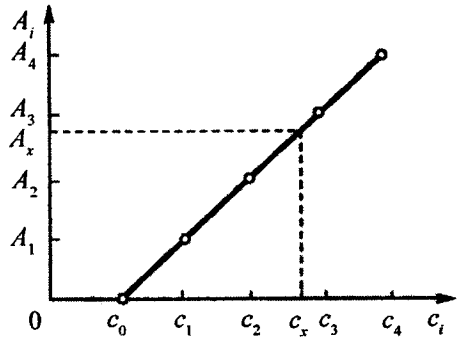
qayta hisoblash omilining o'rtacha qiymati quyidagicha hisoblanadi:

$$\overline{F} = 1/n\sum_{i=1}^{i=n}(c_i - c_0)/A_i$$

bunda n – o'lchangan etalon ertimalar soni.

Darajalangan chizma usuli. Absissa o'qiga etalon eritmalar konsentratsiyalari, ordinata o'qiga ularga tegishli optik zichlik

qiymatlarini A_i qo'yib darajalangan grafik chiziladi (8.14-rasm). Ana shu chizmadan A_x ga tegishli c_x konsentratsiya topiladi. Aniqlanuvchi eritma konsentratsiyasiga eng yaqin konsentratsiyali solishtirma eritmani tanlash maqsadida, turli konsentratsiyali etalon eritmalarda o'lchab alohida-alohida qator chizmalar chiziladi.



8.14- rasm. **Aniqlanuvchi modda c_x konsentratsiyasini differensial fotometriya usulida c_c konsentratsiyali solishtirma eritmaga nisbatan o'lchangan A_x qiymati asosida tegishli c_x konsentratsiyasini topishning chizma usuli.**

Darajalangan chizma usulidan yorug'likni yutilish qonunidan chetlanish hollarida ham foydalanish mumkin.

Differensial spektrofotometriyaning turli variantlari qator metallar va metall emaslar, organik birikmalar, dorivor moddalarni aniqlashda qo'llanadi. Masalan,kofein va aspirin, kofein va amidopirin, kofein va fenotsetin, teobromin va barbamid, teofillin va barbamid, papaverin gidroxlorid va dibazol, papaverin gidroxlorid va nikatin kislotasi va boshqa ikki xil dorivor modda aralashmalarining differensial spektrofotometrik aniqlash variantlari ishlab chiqilgan.

Shu kabi usullar differensial fotoelektrokolorimetriyada ham qo'llanadi.

Darajalangan chizma usulidan yorug'likning yutilish qonunidan chetlanish hollarida ham foydalanish mumkin.

Differensial spektrofotometriyaning turli variantlari qator metallar va metall emaslar, organik birikmalar, dorivor moddalarni aniqlashda qo'llanadi.

Masalan: kofein va aspirin, kofein va amidopirin, kofein va fenotsetin, teobromin va barbamid, teofillin va barbamid, papaverin gidroxlorid va dibazol, papaverin gidroxlorid va nikatin kislotasi va boshqa ikki xil dorivor modda aralashmalarini differensial spektrofotometrik aniqlash variantlari ishlab chiqilgan.

Shu kabi usullar differensial fotoelektrokolorimetriyada ham qo'llanadi.

Hosilaviy spektrofotometriya haqida tushuncha. Hosilaviy spektrofotometriya differensial fotometriyaning bir turi bo'lib yuqorida bayon etilgan differensial spektrofotometriya variantida bitta to'lqin uzunlikdagi optik zichliklar ayirmasi λ=cons $\cdot$ ($A_x = \varepsilon l(c_x - c_0)$) qo'llangan bo'lsa, hosilaviy spektrofotometriyada ikki xil λ_1 va λ_2 to'lqin uzunliklardagi optik zichliklar o'lchanadi.

Ikki xil to'lqin uzunlikda λ_1 va λ_2 da o'lchangan optik zichliklar ayirmasi $\Delta A = A_2 - A_1$ to'lqin uzunliklar ayirmasi $\Delta\lambda$ ga nisbatining chegaraviy matematik ifodasi

$$\lim_{\Delta\lambda \to 0} \Delta A = dA/d\lambda = f(\lambda)$$

to'lqin uzunlik funksiyasidir.

Hosilaviy spektrofotometriya optik zichlikning to'lqin uzunlik bo'yicha matematik (ko'pincha 1 va 2) hosilasi hisoblanadi:

$$dA/d\lambda,\ d^2A/d\lambda^2 \text{ va h.k.}$$

Absissa o'qiga to'lqin uzunlik, ordinataga birinchi yoki ikkinchi hosila qo'yib chizma chiziladi.

Bu usulda optik zichlikni nafaqat to'lqin uzunlik balki *to'lqin soni* $\tilde{\nu}$ *(yoki chastotasi)* bo'yicha ham hosilasi hisoblanadi:

$$dA/d\tilde{\nu},\ d^2A/d\tilde{\nu}^2 \text{ va h.k.}$$

Ordinataga to'lqin soni bo'yicha optik zichlik hosilalarini, absissaga to'lqin sonlarni qo'yib mos ravishda spektral egrilar chiziladi.

Mazkur usulning afzalligi shundaki, optik zichlikning to'lqin uzunlikdan bog'liqlik oddiy spektrida yashirin maksimum holida namoyon bo'lgan bukilishlar o'rnida yaqqol bandlar hosil bo'ladi. Spektral egrilikdagi bunday bandlar sifat tahlilida (modda chinligini aniqlash) hamda miqdoriy tahlilda hosilaviy spektral chiziq maksimumidan optik yutilish bandi sifatida foydalanish imkoni borligi sababli, aralashmani tarkibiy qismlarga ajratish zarurati qolmaydi.

Birinchi hosilaviy qiymat dastlabki spektral egrilikning qiyalik darajasiga bog'liq $A=f(\lambda)$. Birinchi hosilani to'lqin uzunliklar (absissa) o'qi bilan kesishgan nuqtalari dastlabki spektr maksimum yoki minimumlariga tegishli qiymatlarni beradi. Hosilaviy egrilikning shakli murakkablashadi: dastlabki spektral egrilikning maksimumiga $A=f(\lambda)$ hosilaviy egrilik $dA/d\lambda=f(\lambda)$ da musbat yoki manfiy maksimumlar to'g'ri keladi.

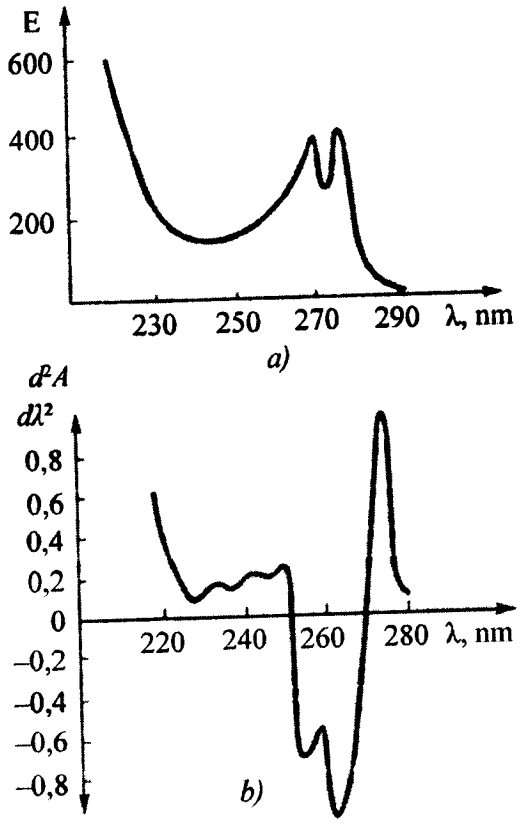
Ikkinchi hosilaviy egrilikda dastlabki $A=f(\lambda)$ spektr maksimumiga manfiy ishorali maksimum to'g'ri keladi. Ikkinchi hosila spektri to'lqin uzunliklari oz farq etgan, ikkita qo'shni yutilish bandlarini qayd etish imkonini beradi. Shuning uchun amalda birinchiga nisbatan ikkinchi hosilaviy spektrdan ko'proq foydalaniladi.

Hosilaviy spektral egriliklar, raqamli differensirlash usulida yoki differsirlovchi moslama bilan jihozlangan o'zi yozar spektrofotometrlarda hosilaviy spektr bevosita yozib olinadi.

Hosilaviy spektral egrilikning ko'rinishi, egrilikni hisoblashda ishlatilgan, $\Delta\lambda$ (intervali) oralig'iga g'oyatda bog'liq. Dastlabki spektrdagi keng yutilish bandlari uchun $\Delta\lambda$=2,4,6 va 8 nm me'yoriy $\Delta\lambda$=4 nm deb qabul qilingan.

8.15-rasmda teofillin dori preparati eritmasini E–λ (a) va $d^2A/d\lambda^2$–λ(b), bunda E–eritmadagi teofillinni so'ndirish solishtirma koeffitsiyenti koordinatlardagi spektral egrilari keltirilgan.

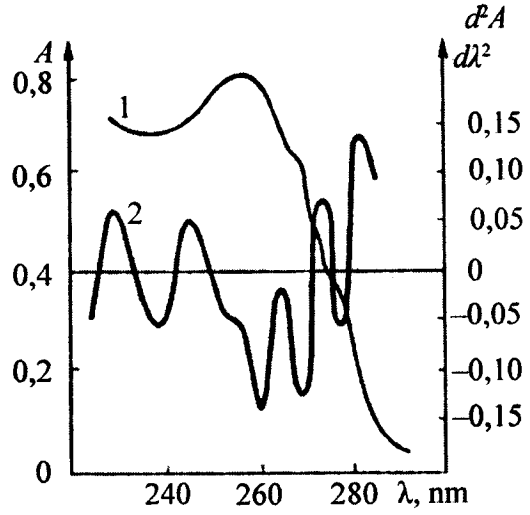
Teofillin eritmasi yutilish spektridagi $\Delta\lambda$=4 nm ikkita maksimumga ikkinchi hosilaviy spektrda xuddi shunday ikkita yaqqol minimum (manfiy maksimum)lar namoyon bo'lgan.



8.15-rasm. **Teofillin eritmasi yutilish spektri (a) va $\Delta\lambda$=4 nm oralig'ida chizilgan ikkinchi hosilaviy spektri (b).**

Hosilaviy usul, aralashmalar eritmasi spektrida, yashirin maksimumlarni aniqlash imkonini beradi. 8.16-rasmda misol tariqasida amidopirin va dibazol dori preparatlar aralash eritmasining yutilish spektri va shu spektrning ikkinchi hosilaviy ko'rinishi tasvirlangan.

Aralashmadagi ikkala tarkibiy qismga tegishli bandlar va yashirin maksimumlar ikkinchi hosilaviy egrilikda yaqqol ko'ringan va ular aralashma tarkibiy qismlarini aniqlashda qo'llanishi mumkin.



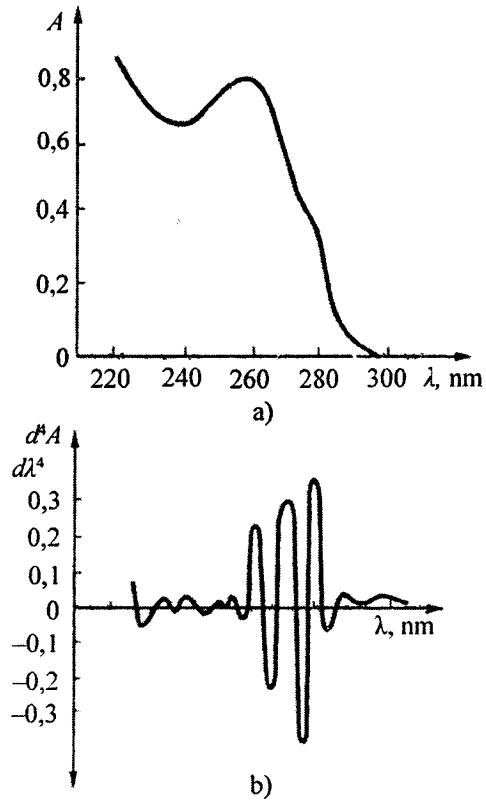
8.16 rasm. **Amidopirin va dibazol aralash eritmasini yutilish spektri (1) va uning ikkinchi hosilaviy spektral egrisi.**

8.17-rasmda amidopirin dibazol aralashmasi spektrining to'rtinchi hosilasi ko'rsatilgan. Unda yashirin maksimum va bukilmalar ikkinchi hosilaviy spektrga nisbatan yanada yaqqol ko'ringan va u dori shaklidagi dibazol chinligini aniqlashda qo'llanishi mumkin.

Yanada yuqori darajali hosilaviy spektr chizilsa, fotometrik xatolar ortib ketadi.

Turli moddalar – xususan dori preparatlarini aniqlashda hosilaviy spektrofotometriyaning qo'llash uslublari ishlab chiqilgan. Masalan, teobromin, natriy solitsilat va butamid uch (komponentali) tarkibiy qismli aralashmani ikkilamchi hosilaviy spektr vositasida aniqlash usullari ishlab chiqilgan. Dibazol, kofein, papaverin gidroxloridi, teobromin, teofillin, amidopirin, atropin, benzotripin, butadion difenilgidantoin, kofein, nifuroksim va furazalidonlarni papaverin gidroxlorid, paratsetamol, streptomitsin, teofillin bilan birga kelganda va boshqalarni aniqlash uchun ikkinchi hosilaviy uslub ishlatiladi.

Hosilaviy spektrofotometriya usuli temir tuzlari tarkibidagi uran (VI) nodir elementlarini aniqlashda ham qo'llanadi.



8.17-rasm. **Tarkibida dibazol va amidopirin aralashmasi bo'lgan eritmaning yutilish spektri (1) va uning to'rtlamchi hosilasi.**

8.2.7. Fotometrik tahlil sezgirligi va xatoligi

Fotometrik tahlilning sezgirligi tahlil etiluvchi eritmada aniqlanishi lozim bo'lgan moddaning eng kichik (minimal) konsentratsiyasi bilan tavsiflanadi. Bu minimal konsentratsiyani quyidagicha baholash mumkin.

Yorug'lik yutilishining asosiy qonuniga muvofiq

$$A_{min} = \varepsilon c_{min} l$$

bunda A_{min} = 0,01 – oddiy spektrofotometrlarda o'lchanishi mumkin bo'lgan optik zichlikning eng kichik qiymati. Nur yutiladigan qatlam qalinligi 1 sm bo'lganda

$$c_{min} = 0{,}01/\varepsilon. \qquad (8.8)$$

(8.8) formula moddaning molar yutilish koeffitsiyenti asosida modda eritmasini minimal konsentratsiyasining aniqlash imkonini beradi. Molar yutilish koeffitsiyentining maksimal qiymati $\varepsilon \approx 10^5 dm^3 mol^{-1} \cdot sm^{-1}$ bo'lishi mumkin. Binobarin fotometrik usulda nur yutilish qatlam qalinligi 1 sm bo'lganda aniqlanishi mumkin bo'lgan minimal konsentratsiya:

$$C_{min} \approx 0{,}01/10^5 = 10^{-7} mol/dm^3.$$

Fotometrik tahlil xatoligi. Fotometrik tahlil xatoliklari qator omillarga bog'liq bo'lib, ular optik zichlikni, kyuveta qalinligini o'lchashda, kyuvetani asbobning kyuveta bo'limiga noto'g'ri o'rnatish, o'tkazuvchanlik shkalasidagi 0% va 100% nuqtalariga strelkani to'g'rilash, spektral asbob-yorug'likni qabul qiluvchi priyomnik ishining bir tekis emasligi va boshqalardan kelib chiqadi. Fotometrik aniqlashdagi barcha xatolarni hisobga olish qiyin.

Konsentratsiyani fotometrik usulda aniqlashdagi (sistematik) tizimli xato fotometriyaning xususiyatidan kelib chiqadigan optik zichlikni aniq o'lchashga bog'liq.

Optik zichlik (A) va eritma konsentratsiyani (c) aniqlanishning eng kichik xatosi dA va dc bo'lsin. Agar o'lchanayotgan konsentratsiyalar oralig'ida optik zichlik konsentratsiyadan yorug'lik yutilish asosiy qonuniga muvofiq o'zgarsa, optik zichlikning aniqlashni nisbiy foiz xatosi va konsentratsiyani aniqlashdagi nisbiy xato

$$dA \cdot 100\%/A \text{ va } dc \cdot 100\%/c$$

o'zaro mos keladi. Haqiqatan,

$$dA \cdot 100\%/A = \varepsilon dc l \cdot 100/\varepsilon c l = dc \cdot 100\%/c = \Delta$$

bunda ε – aniqlanuvchi moddaning molar yutilish koeffitsiyenti l-yorug'lik yutiladigan eritmaning qavat qalinligi.

Yorug'likni yutilish asosiy qonuni bajarilganda konsentratsiyani fotometrik aniqlash nisbiy xatosi (8.9) tenglamaga muvofiq yorug'lik o'tuvchanligiga bog'liq:

$$dc/c = 0{,}43 \cdot dT/T\lg T \qquad (8.9)$$

(8.9)-tenglamaning haqiqatan ham to'g'riligi quyidagicha isbotlanadi. Avval bayon etilganidek optik zichlik A va o'tkazuvchanlik T quyidagicha bog'langan

$$A = -\lg T = \lg 1/T = 1/2.303 \ln 1/T = 0.434 \lg 1/T$$

Bu tenglamani T bo'yicha differensirlab:

$$dA/dT = -0.434/T \text{ yoki } dA = -0{,}434 dT/T.$$

Keyingi tenglikning chap va o'ng tomonini, $A = -\lg T$ bo'lingani uchun, optik zichlik A ga bo'lamiz:

$$dA/A = -0{,}434 dT/T \cdot A = 0.434 \cdot dT/T\lg T$$

$dA/A = dc/c$ ekanligini hisobga olsak,

$$dc/c = 0{,}434 \cdot dT/T\lg T$$

hosil bo'ladi va bu ifoda (8.9) tenglikning aynan o'zi.

(8.9) funksiyaning qiymati T=36,8% yoki A=0,434 mos keladi, ya'ni optik zichlikni A=0,434 qiymati atrofida xato (minimal) eng kam bo'ladi.

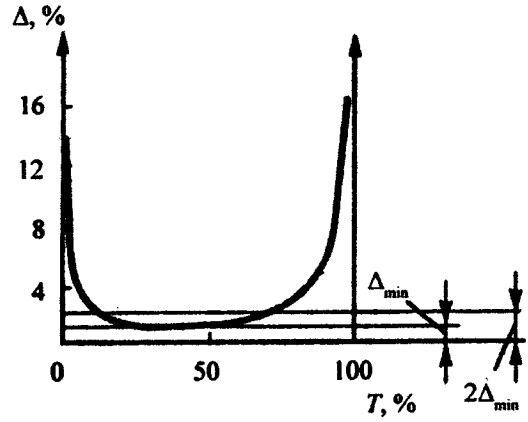
(8.9) funksiya grafigini tuzish uchun, ya'ni dc/c ni T dan bog'lanishini topishda

$dT \approx \Delta T = \text{const}$

deb shartlanadi. Bunda ΔT,T qiymatining biroz ortishi T ni aniqlash absolut xatoligini aniqlashda ΔT=0,005 deb qabul qilinadi. Shunda nisbiy foiz xatolik $(\Delta T/1)\cdot 100 = 0{,}005\cdot 100\% = 0{,}5\%$ ga teng bo'ladi.

$dT \approx \Delta T$ = const yondashuv tahlil xaqiqatiga to'g'ri kelmasada xatoliklar egrisi T yoki A ning o'zgarishiga muvofiq Δ ning o'zgarish udumi to'g'ri aks etadi va fotometrik o'lchash o'tkazilishi mumkin bo'lgan T va A mo'tadil oralig'ini aniqlash imkonini beradi.

8.18-rasmda dT=ΔT=0,005 qiymati uchun nisbiy xatolik 0,5% oshmaslik shartida) 8.9-funksiyasining chizmasi tasvirlangan.



8.18-rasm. $dT \approx \Delta T$ **= 0,005 bo'lganda, fotometrik o'lchash nisbiy xatoligi (Δ)ni (ordinata) yorug'lik o'tuvchanligi T (absissa)dan bog'liqlik chizmasi.**

Yuqorida eng minimal xato T=36,8 yoki A=0,434 da bo'lishi ko'rsatildi. Odatda, 2Δ mindan ortmagan xatolik qoniqarli hisoblanadi. 8.18-rasmdan ko'rinib turganidek, bu holda T qiymatlarini ~10%dan 75% gacha, ya'ni optik zichlik qiymatini ~0,12dan ~1,0 gacha oraliqda o'lchash mumkin. Optik zichlikning bunday qiymatlari o'lchanganda konsentratsiyaning fotometrik aniqlash nisbiy xatoligi

±2%dan ortmaydi. A *ning qiymati 0,12dan kam yoki 1,0dan ortiq qiymatlarini o'lchashda konsentratsiyaning fotometrik o'lchash xatoligi ortib ketadi.*

Amalda aniqlanuvchi eritmaning optik zichligini 0,2–0,6 oralig'ida bo'lishiga harakat qilinadi.

Avval ta'kidlanganidek bevosita fotometriyaga nisbatan differensial fotometriyada tizimli xato foizni o'ndan bir ulushigacha kamayadi. Fotometrik tahlilning tizimli xatosi hosilaviy spektrofotometriyada ham kamayadi, biroq tasodifiy xatolar ortadi. Shuning uchun tizimli xato tasodifiy xatodan katta bo'lgan hollarda hosilaviy spektrofotometriya qo'llansa tizimli xato kamayadi.

8.2.8. Ekstraksion fotometrik tahlil

Usulning mohiyati. Ekstraksiyani fotometriya bilan uyg'unlashgan turi bo'lib, uning mohiyati quyidagidan iborat.

Avval tahlil etiluvchi etritmadagi aniqlanuvchi modda biror ekstragent vositasida ekstraksiyalanadi. So'ngra ekstraktning optik zichligi, ekstrakt tarkibiga o'tgan aniqlanuvchi maddaning analitik to'lqin uzunligida o'lchanadi.

Bu usuldan, tahlil eritiluvchi eritmada yorug'lik yutilishini bevosita o'lchash imkoni bo'lmaganda yoki tahlil etiluvchi dastlabki obyekt – malham, pasta, suspenziya kukun va h.k. – holida bo'lib, ularda fotometrik o'lchashni o'tkazib bo'lmagan hollarda qo'llanadi.

Ekstraksion – fotometriya usuli ko'pincha quyidagi hollarda qo'llanadi:

1) aralashmaning turli tarkibiy qismlari tekshiriluvchi moddani aniqlashga xalaqit beradigan, masalan ular ham aniqlanuvchi tarkibiy qismga yutiladigan to'lqin uzunlikdagi, yorug'likni yutganda, ekstraksion fotometriya qo'llanadi. Tahlil etiluvchi eritmadan faqat aniqlanuvchi tarkibiy qismnigina tanlab ekstraksiyalovchi, ekstraksion selektiv reagent tutgan yoki toza ekstragent tanlanadi, so'ngra ekstraktning, aniqlanuvchi tarkibiy qismiga yutiladigan analitik to'lqin uzunlikdagi, yorug'lik yutilishi o'lchanadi.

2) suvda oz eruvchan lekin, suv bilan aralashmaydigan muayyan organik erituvchida, ekstraksiyalanib ekstraktning optik zichligi o'lchanadi;

3) tahlil etiluvchi eritmada aniqlanuvchi moddaning konsentratsiyasi g'oyatda kamligi sababli yorug'lik yutilishini o'lchab bo'lmaydigan hollarda aniqlanuvchi modda juda suyuq eritmaning katta hajmidan kichik hajmli ekstraktga ekstraksiyalanib, (konsentrlab) aniqlanadi. Ekstraktda aniqlanuvchi moddaning konsentratsiyasi ortgani sababli ekstraktning, aniqlanuvchi modda analitik to'lqin uzunligidagi, optik zichligini o'lchash imkoni topiladi,

4) tahlil etiluvchi eritmadagi rangsiz moddalarni aniqlashda. Bunday hollarda aniqlanuvchi modda bilan fotometrik (rang hosil qiluvchi) reaksiya vositasida, rangli modda hosil qilib, uni ekstrakt fazasiga olib o'tadigan ekstraksion reagent bilan aniqlanuvchi modda tanlab ekstratsiyalanadi. So'ngra fotometrik reaksiya mahsulotining analitik to'lqin uzunligida ekstraktning optik zichligi o'lchanadi.

Ekstraksion fotometrik tahlil qo'llanadigan boshqa vaziyatlar ham uchrab turadi.

Ekstraksion fotometrik usul qo'llanganda aniqlanuvchi modda dastlabki tahlil etiluvchi eritmadan ekstraktga miqdoran to'liq, ya'ni 99,9% o'tishi kerak. Shu maqsadda, munosib organik ekstragent, (ekstraksion reagent) fotometrik reaksiya tanlanib, tahlil etiluvchi dastlabki eritmada pH ning mo'tadil qiymatini hosil qilib, xalaqit beruvchi moddalar niqoblovchi reagent bilan niqoblanadi.

Ekstraksion – fotometrik usul nisbatan sodda, yuqori selektiv va tezkorligi sababli ko'pchilik moddalar (xususan–kompleks hosil qiluvchi metall kationlarini) farmatsevtik preparatlar (masalan, surtma dorilardagi prednizalon va prednizalon atsetat)ni aniqlash imkonini beradi.

Ekstraksion – fotometrik tahlilda qo'llanadigan fotometrik reaksiyalar. Ekstraksion fotometrik usul uchun fotometrik reaksiyani tanlash muhim ahamiyatga ega. Tanlangan fotometrik reaksiya mahsulotining rangi yorqin, yutilish spektrining analitik to'lqin uzunligidagi yutilish maksimumi kuchli bo'lishi lozim.

Ko'pincha fotometrik reaksiyalarning quyidagi ikki turi ishlatiladi:

1. *Metallarni rangli komplekslari hosil bo'ladigan fotometrik reaksiyalar.* Tahlil etiluvchi, odatda, suvli eritmaga undagi metall kation bilan rangli kompleks hosil qiluvchi reagent qo'shiladi. Hosil bo'lgan rangli kompleks munosib organik ekstragent bilan ekstraksiyalanadi.

Masalan, suvli eritmada bir qator kationlar bilan birgalikda mavjud bo'lgan qo'rg'oshin (II) Pb^{2+} kationi ditizon bilan kuchsiz ishqoriy pH=8,5–11 sharoitda aniqlanishi mumkin. Pb^{2+} kationni quyidagi sxema bo'yicha qirmizi-qizil rangli qo'rg'oshin ditizonatini hosil qiladi:

$$Pb^{2+}+2H_2Dz=Pb(HDz)_2+2H^+$$

bunda H_2Dz – ditizon organik molekulasining qisqa tasviri.

Hosil bo'lgan rangli kompleks xloroform yoki to'rt xlorli uglerodga ekstraksiyalanadi. Ditizon esa ekstraksiyalanmay suvli muhitda qoladi.

Qo'rg'oshin (II) ditizonat eritmasining yutilish spektri λ_{max} = 520 nm ($\varepsilon=7\cdot10^4$ $dm^3 \cdot mol^{-1} \cdot sm^{-1}$) bo'lgan yutilish bandi bo'lib, ayni shu to'lqin uzunligida ekstraktning optik zichligi o'lchanadi. Niqoblovchi – sianid CN, ionlari ishtirokida qo'rg'oshin (II)ni aniqlashga talliy (I), qalay (II), vismut (III)dan boshqa hech bir kation xalaqit bermaydi. Niqoblovchi reagent sifatida natriy sitrat va tartarati ham ishlatiladi.

Ditizonatli komplekslar hosil bo'lishi bilan bajariladigan fotometrik reaksiyalar ko'pgina metall kationlarini ekstraksion aniqlash usullarida ishlatiladi.

Tahlil etiluvchi eritmadagi nikel (II) N_1^{2+} ionlarining juda oz (~40–120 mg) miqdorini aniqlash ekstraksion – fotometirik usuli nikel (II) ioni suvli eritmada $(CH_3–C=N–OH)_2$ organik reagenti bilan kuchsiz ishqoriy muhitda dimetilglioksimat qizil rangli kompleks hosil bo'lish – fotometrik reaksiyasi vositasida amalga oshiriladi:

$$N_1^{2+}+2HDMG=N_1(DMG)_2+2H^+$$

bunda HDMG-dimetilglioksim molekulasining qisqartma yozuvi. Hosil bo'lgan nikel (II) kompleksi xloroformga ekstraksiyalanganda

sariq rangli ekstrakt hosil bo'ladi. Ekstraktga yorug'likning yutilishi 364 nm ($\varepsilon = 3{,}5 \cdot 10^3$ dm^3 mol^{-1} · sm^{-1}) analitik to'lqin uzunlikda o'lchanadi.

Mazkur ekstraksion tizimda nikel (II)ni xloroform va suv fazalarda taqsimlanishi koeffitsiyenti ~320 bo'lgani sababli ekstraksiyani bir marta o'tkazish kifoya qiladi.

Kompleks birikma hosil bo'lgan fotometrik reaksiyalar kobalt (II) nitrozonaftal, aluminiyni 8-oksixinolin, mis (II)ni qo'rg'oshin dietilditiokarbaminati (almashinuv ekstraksiyasi, ayni holda qo'rg'oshin kationi mis (II)ga almashadi) bilan va boshqa ko'p hollarda qo'llandi.

2. *Rangli ion – assotsiatlar hosil bo'ladigan fotometrik reaksiyalar.* Aniqlanuvchi modda kislotali yoki asosli bo'yoqlar bilan ekstraksiyalanib katta o'lchamli kation yoki anion tutgan rangli mahsulotga aylantiriladi.

Bunday reaksiyalarning sezgirligi yuqori, hosil bo'ladigan ion assotsiatlar molar massasi katta, yutilish spektrida molar yutilish koeffitsiyenti $\varepsilon \approx 10^4 - 10^5$ dm^3 · mol^{-1} · sm^{-1} bo'lgan kuchli (intensiv) yutilish bandini namoyon etadi.

Masalan, surma (V)ni ekstraksion-fotometrik aniqlanishda uni avval xlorid kislotali, nisbatan yirik o'lchamli, kompleks $[SbCl_6]^-$ga bog'lanadi. Kristallik binafsha rangli organik reagent (buning ham o'lchami katta) ta'sirida bu yirik kompleks ionlar birlashib yanada yirikroq yorqin rangli ion assotsiatini hosil qiladi:

$$[SbCl_6]^- + R^+ = R^+[SbCl_6]^-$$

bunda R^+ – kristallik binafani bir zaryadlik kationining qisqa belgisi. Hosil bo'lgan ion assotsiat toluol bilan ekstraksiyalanadi (erkin holdagi kristallik binafsha bo'yog'i toluolga ekstraksiyalanmaydi) va yutilish spektrida ion assotsiatiga tegishli bo'lgan 600 nm ($\varepsilon = 10^4 - 10^5$ dm^3 · mol^{-1} · sm^{-1}) intensiv maksimum bo'lib, ayni shu to'lqin uzunlikda ekstraktning optik zichligi o'lchanadi.

Temir (III)ni kobalt birikmalari ishtirokida aniqlashda avval suvli xlorid kislotali eritmadan temir (III) $H[FeCl_6]$ holida dibutil

efir bilan ekstraksiyalanadi so'ngra komplekson (III) eritmasi bilan 1,10-fenantrolin gidroxlorid va kaliy yodid qo'shilgan suvli muhitga (reekstraksiya) qayta ekstraksiyalanadi. Suvli fazadagi reekstarktda-ferroin yodid hosil bo'ladi. So'ngra ferroin yodid xloroform bilan ekstraksiyalanadi va xloroformli ekstraktga, atsetatli bufer bilan ishqoriy (pH=8,9) muhit hosil qilib, bromfenol ko'ki bo'yog'idan qo'shiladi. Natijada ekstrakt tarkibida ferroinni brombenol ko'ki anioni bilan ion assotsiati hosil bo'ladi. Hosil bo'lgan ekstrakt, ion assotsiatning, analitik to'lqin uzunligi 610 nm da, fotometrik tahlili amalga oshiriladi.

8.2.9. Fotometrik titrlash haqida tushuncha

Bu usul – titrlashning ekvivalent nuqtasi yoki uning yaqinida, titrlanuvchi eritmaning yorug'lik yutilishi keskin o'zgarishi asosida, titrlashning so'ngi nuqtasini (TSN) aniqlashga asoslangan.

Titrlash jarayonida titrlanuvchi eritmaga titrantni muayyan hajmlari qo'shilgan sari titrant, titrlanuvchi modda yoki titrlash mahsulotining analitik to'lqin uzunlikdagi optik zichligi o'lchab boriladi (indikatorsiz titrlash) yoki qo'shilgan indikatorni analitik to'lqin uzunlikdagi optik zichligi o'lchab boriladi (indikatorli titrlash).

Titrlanuvchi eritma optik zichligini o'lchash natijalari bo'yicha optik zichlik A ni qo'shilgan titrant hajmi V(T)ga bog'lanish koordinatlarida titrlashni fotometrik egrisi chiziladi. Titrlash egrisining titrlash so'nggi nuqtasiga tegishli qismida keskin burilish nisbatan kam kuzatiladi. Ko'pincha TSN ni titrlash egrisining to'g'ri chiziqli qismlarini ekstrapolatsiya etib topiladi. Ekstrapolatsiya (chiziqli bog'lanishni lineyka bilan uzaytirish) to'g'ri chiziqlarining kesishgan nuqtasi TSNga mos keladi.

Ba'zan fotokolorimetr (fotoelektrokolorimetr)da o'lchangan optik zichlik qiymatining o'zgaraborishi, *fotometrik titrlash, spektrofotometrda* o'lchansa *spektrofotometrik* titrlash deb ataladi. Biz ushbu bobda ikkala variantni ham, o'lchangan asbob turidan qat'iy nazar fotometrik titrlash iborasi bilan nomladik.

Fotometrik titrlash o'zgarmas konsentratsiyali eritmani bevosita fotometrik titrlashga nisbatan yuqori sezgirlik va selektivlikka ega shu sababdan uni, reaksiya mahsulotining muvozanat doimiysi kichik, xona haroratida qarorsiz bo'lgan hollarda ham qo'llash mumkin chunki mazkur usulda TSN optik zichligini absolut qiymati emas balki uni nisbiy o'zgarishga ko'ra aniqlanadi.

Amaliyotda fotometrik titrlash maxsus fotometrik titrator yoki oddiy fotometrda ham bajariladi.

Indikatorsiz fotometrik titrlash usulini, masalan permanganat MnO_4^+ ionlarini kislotaviy muhitda temir (II) tutgan eritmasi bilan titrlashda ishlatish mumkin. Titrlash jarayonida quyidagi oksidlanish-qaytarilish reaksiyasi kechadi:

$$MnO_1^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$$

Optik zichlik permanganat ionini 528 nm analitik to'lqin uzunligi ($\varepsilon = 2400\ dm^3 \cdot mol^{-1} \cdot sm^{-1}$)da o'lchanadi. Titrlovchi permanganat eritmasiga, tarkibida temir (II) bo'lgan, titrant eritmasidan qo'shaborilgan sari titrlanuvchi eritmaning optik zichligi A 8.19-rasmda ko'rsatilgandek barcha permanganat ionlari reaksiyaga kirib bo'lguncha, kamaya boradi. Titrant eritmasidan qo'shish davom ettilsa titrlanuvchi eritmaning optik zichligi deyarli o'zgarmaydi.

Qo'shilgan titrant eritmasini ekvivalent nuqtaga mansub hajmi 1 va 2 to'g'ri chiziqlarning kesishgan nuqtasidan absissa o'qiga tushirilgan perpendikular vositasida (8.19-rasm) topiladi.

Titrantning ekvivalent nuqtada sarflangan hajmini hisob usulida ham topish mumkin. Hisob usulini 8.19-rasm misolida ko'rib chiqamiz. 8.19-rasmdagi *1* va *2* to'g'ri chiziqlarni chiziqli tenglama holida yozish mumkin:

$$A_1 = a_1 + b_1 V_1$$
$$A_2 = a_2 + b_2 V_2$$

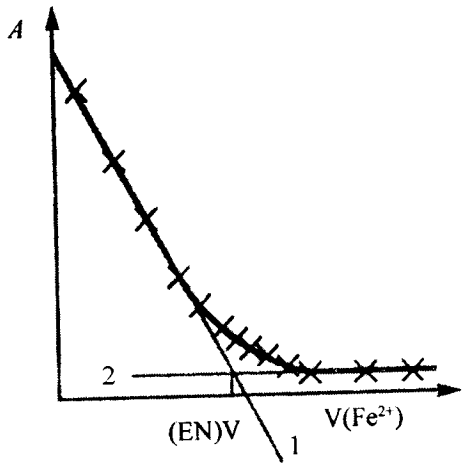
bunda A_1 va A_2 optik zichlik: a_1, a_2, b_1, b_2 – koeffitsiyentlar V – qo'shilgan titrantning hajmi. Ikki to'g'ri chiziq kesishgan nuqtada $A_1 = A_2$ va $V \approx Ven$. Shuning uchun

$$a_1 = b_1 V(en) = a_2 + b_2 V(en)$$

bunda

$$V(en) = (a_1 - a_2)/(b_1 - b_2)$$

a_1, a_2, b_1, b_2 koeffitsiyentlarni eng kichik kvadratlar usulida, to‘g‘ri chiziqlarga qo‘yilgan, tajriba natijalaridan hisoblash mumkin.



8.19- rasm. **Kaliy permaganat eritmasining tarkibida temir (II) bo‘lgan eritma bilan fotometrik titrlash egrisi:**

A – eritmaning optik zichligi V(Fe) qo‘shilgan titrant hajmi 1- va 2- to‘g‘ri chiziqlar A qiymatining EN dan avval va keyin o‘zgarishiga tegishli tajribada o‘lchangan A qiymatlari (x) bilan belgilanadi.

Fotometrik titrlash usulida: sirkoniy (IV)ni arsenazo III organik reagenti bilan perxlorat $HclO_4$ kislota eritmasida 670 nm yoki paranitrobenzolazopirokatexin eritmasida 510 nm da perxlorat kislota muhitida; mis (II)ni komplekson (III) eritmasi bilan atsetatli bufer muhitida 745 nm da; nodir yer metallarini arsenozo organik reagenti bilan kompleksini komplekson III eritmasi bilan 575 nm da va ko‘pgina boshqa ionlar aniqlanadi.

8.3. LUMINESSENT TAHLIL

Luminessensiya hodisasiga asoslangan optik usullar majmuasi luminessent tahlil deyiladi.

Energiyaning turli manbalari ta'sirida moddaning shu'lalanishi – ***luminessensiya*** **deb ataladi.**

8.3.1. Luminessensiya turlarining tasnifi

Luminessent tahlil usullari turlicha tasniflangan:

1) Qo'zg'atilish uslubi, qo'zg'atuvchi manbaning turiga ko'ra:

Fotoluminessensiya – spektrning UB va ko'rinadigan soha, nurlari ta'sirida moddaning shu'lalanishi.

Xemoluminessensiya – kimyoviy reaksiyaning energiyasi hisobiga, moddaning shu'lalanishi.

Rentgenoluminessensiya – rentgen nurlari ta'sirida moddaning shu'lalanishi.

Katodoluminessensiya – gaz holatida katod lampasidan chiqayotgan elektronlar oqimi ta'sirida moddaning shu'lalanishi.

Termoluminessensiya – qizdirib cho'g'latilgan moddaning shu'lalanishi.

Analitik kimyoda ahamiyati kamroq bo'lgan luminessensiyaning boshqa turlari: sanolumenissensiya (ultratovush ta'sirida qo'zg'atish), ionoluminessensiya (vakuumda ishqoriy metallar ionlari oqimi bilan qo'zg'atish), atom fluoressensiyasi (atomlarning alangada qo'zg'alishi), triboluminessensiya (mexanik qo'zg'atish), radioluminessensiya (radioaktiv nur ta'mirida qo'zg'atish).

2) Ikkilamchi shu'lalanish davomiyligiga ko'ra:

Fluoressensiya – qo'zg'atuvchi manba ta'siri to'xtatilgach darhol so'nuvchi shu'la. Shu'lalanishning davom etish muddati $\sim 10^{-6}$-10^{-9} soniya. Fluoressirlanuvchi moddalar fluoroxromlar deb ataladi.

Fosforessensiya – qo'zg'otuvchi manba ta'siri to'xtitilgandan ke-

yin ham ma'lum muddat davom etuvchi shu'lalanish. Shu'lalanishning davom etish muddati ~10^{-2}–10^{-3}s.

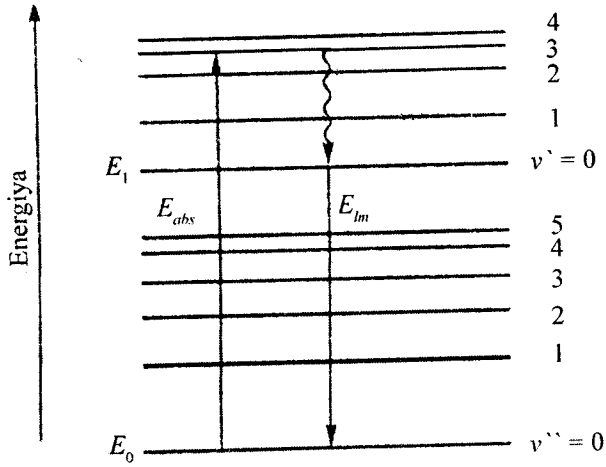
Analitik kimyoda luminessensiya turlaridan fluoressensiya ko'proq ishlatiladi.

8.3.2. Fluoressent tahlil (fluorimetriya)

UB yoki K nurlar bilan yoritilganda aniqlanuvchi moddadan tarqaladigan fluoressent yorug'likni kuzatish (yorqinligini o'lchash) fluoressent tahlil yoki fluorimetriya deb ataladi.

Fluoressensiyaning tabiati. Fluoressensiya hodisasini quyidagi soddalashtirilgan misolda ko'rib chiqamiz.

8.20-rasmda molekula yoki ionni ikkita: asosiy (qo'zg'almagan) E_0 va qo'zg'algan E_1 elektron qavatlari tasvirlangan. Bu energetik qavatlarning har birini tarkibida bir necha tebranma energetik qavatlar bo'lib, ularni tebranma kvant sonlari $v''=0;\ 1;\ 2;\ ...;\ v''_{max}$ asosiy energetik holat uchun $v'=0;\ 1;\ 2;\ ...;\ v'_{max}$ – birinchi qo'zg'algan energetik holat uchun.



8.20-rasm. **Spontan (ichki qo'z g'alish natijasidagi) fluoressensiyaning sodir bo'lish mexanizmi.**

Agar molekula (yoki ion) gaz holatida bo'lsa, har bir tebranma holatning tarkibida aylanma harakat energetik qavatlar tizimi mavjud bo'ladi. Biroq analitik kimyoda molekula (ionlarni) eritmadagi fluoressensiyasi kuzatilishi va ularning erkin aylanma harakati, atrofdagi zarralar ta'sirida, bostirilgani sababli, 8.20-rasmda aylanma energetik qavatlar tasvirlanmadi.

Avval bayon etilganidaek xona haroratida molekula va ionlar (qo'zg'almagan) asosiy $v''=0$ energetik holatda bo'ladi. Zarra (molekula yoki ion)ga elektromagnit energiya kvanti $E_{abs}=hv_{abs}$ (h - plank doimiysi, v_{abs} – yutilayotgan nur chastotasi) yutilganda uning (zarrani) energiyasi ortib yuqori energetik E_1–qavatning $v'=3$ tebranma qavatiga o'tadi, 8.20-rasmda ko'rsatilgandek

$$v''=0 \rightarrow v'=3$$

energetik o'tish sodir bo'ladi.

Qo'zg'algan holatda zarraning mavjudlik vaqti juda qisqa (10^{-9}–10^{-8}s), qo'zg'algan zarra yutgan energiyasini tezda yo'qotadi. Energiyaning yo'qolishi turlicha kechadi.

Birinchidan, qo'zg'algan zarra yutgan energiyasini yorug'lik kvant holida to'liq chiqarib, o'zining asosiy holiga qaytadi. Bunday holda rezonans nurlanishning (shu'lalanish) to'lqin uzunligi zarraga yutilgan kvant energiyasiga teng.

Ikkinchidan, yutilgan energiyaning bir qismi boshqa zarralar bilan to'qnashishga (shu'lalanmay) sarf bo'lishi mumkin, natijada qo'zg'algan zarra E_1 energetik holatni 3- qo'zg'algan tebranma holatidan ($v'\neq0$ holatdan) quyi tebranma qavat $v'=0$ ga tushadi va zarraning bu qaytishida shu'lalanish sodir bo'ladi:

$$v'\neq 0 \rightarrow v'=0$$

8.20-rasmda bu o'tish

$$v'=3 \rightarrow v'=0$$

dek strelkasi pastga qaratilgan to'lqinsimon chiziqda ko'rsatilgan.

So'ngra $E_{lm} = h\nu_{lm}$ energiya ν_{lm} shu'lalanish bilan sodir bo'ladigan lumenissent nurning chastotasi (lm-luminessensiya belgisi). Energiya shu'lalanib tarqalishi natijasida zarralar $\nu'=0$ tebranma qavatdan $\nu''=0$ asosiy tebranma qavatga o'tadi. Ana shu shu'lalanish ayni holda luminessensiyaning – fluressensiya turiga xos.

Umuman olganda luminessensiya (fluoressensiya)ga sabab bo'lgan energetik o'tishning tizimini quyidagicha tasvirlash mumkin.

$\nu^2 = 0 \rightarrow \nu' = \nu$ (n=1,2,3...) qo'zg'alish $E_{abs} \rightarrow h\nu_{abs}$,

$\nu' = n \rightarrow \nu' = 0$ shu'lalanmasdan sodir bo'ladigan o'tish,

$\nu' = 0 \rightarrow \nu'' = 0$ luminessensiya $E_{lm} = h\nu_{lm}$.

Binobarin luminessent nur energiyasi E_{lm} zarraning qo'zg'alishi uchun yutilgan E_{abs} nurdan kichik bo'ladi:

$$E_{lm} = n\nu_{lm} < E_{abs} = h\nu_{abs}$$

(abs – qisqartma – absorbshion – yutilish ma'nosini beradi).

Demak, luminessent nurning chastotasi ν_{lm} yutilgan nur chastotasi n_{abs} dan doimo kichik va ayni holda luminessent nurlar to'lqin uzunligi λ_{lm} aksincha yutilgan nur to'lqin uzunligi λ_{abs} dan uzunroq, (katta) bo'ladi:

$$\nu_{lm} < \nu_{abs};\ \lambda_{lm} > \lambda_{abs} \qquad (8.10)$$

chunki chastota ν to'lqin uzunlikga λ teskari mutanosib $\lambda = c/\nu$, bunda c – yorug'lik tezligi.

(8.10) tengsizlik *Stoks–Levshin* qoidasi bo'lib, quyidagicha ta'riflanadi: *fluoressent shu'lalangan yorug'lik chastotasi, (zarraga yutilgan) qo'zg'atuvchi nur chastotasidan kichik, fluoressent nurning to'lqin uzunligi yutilgan nur to'lqin uzunligidan katta bo'ladi.*

Stoks qoidasidan shunday xulosa chiqarish mumkinki, UB nurlarini yutuvchi moddalardan spektrni ko'rinadigan sohasiga doir fluressent yorug'lik tarqaladi.

Stoks–Levshin qoidasi mutlaq, ya'ni absolut emas, ba'zan «antistoks» soha deb ataluvchi, chetlanishlar ham kuzatiladi.

Luminessensiya (fluoressensiya)ning ba'zi tavsiflari. Fluoressensiyaning asosiy tavsiflarini ko'rib chiqamiz.

Fluoressent nurlanish intensivligini (I_{lm}) to'lqin uzunliklar yoki chastotalar bo'yicha taqsimlanishi – *fluoressensiya spektri* deb ataladi:

$$I_{lm} = f(\nu) \quad \text{yoki} \quad I_{lm} = \varphi(\lambda).$$

Ko'pincha luminessent spektr I_{lm}/ν koordinatlarida (ν – chastota) tasvirlanadi.

Flurensiya spektrlari yutilish spektrlari bilan bog'langan va muayyan qonuniyatlarga bo'ysunadi. Ana shu qonuniyatlar bilan qisqacha tanishtiramiz.

Stoks–Levshin qonuni: fluressensiya spektri yutilish spektriga nisbatan doimo kattaroq (uzunroq) to'lqin uzunliklar tomon siljigan bo'ladi.

8.21-rasmning shtrixlangan qismi antistoks sohasiga to'g'ri keladi, ana shu sohada Stoks–Levshin qoidasi bajarilmaydi.

Agar yutilish spektrida absissa o'qiga to'lqin uzunligi λ emas chastota ν, ordinata o'qiga molar yutilish koeffitsiyenti, fluressensiya spektri I_{lm}/ν koordinatlarida chizilsa V.L.Levshinning oyna simmetriya qoidasi bajariladi – *ya'ni ikki xil spektrni kesishgan nuqtasidan absissa (chastota) o'qiga tushirilgan perpendikularga nisbatan yutilish va fluressensiya spektri oyna simmetriyasi ko'rinishida bo'ladi.*

V.L.Levshin qoidasi mutlaq to'g'ri emas. Bu qoida molekulasini va qo'zg'algan elektron qavatlaridagi tebranma pog'onalar tuzilishi bir xil bo'lgan moddalardagina kuzatiladi.

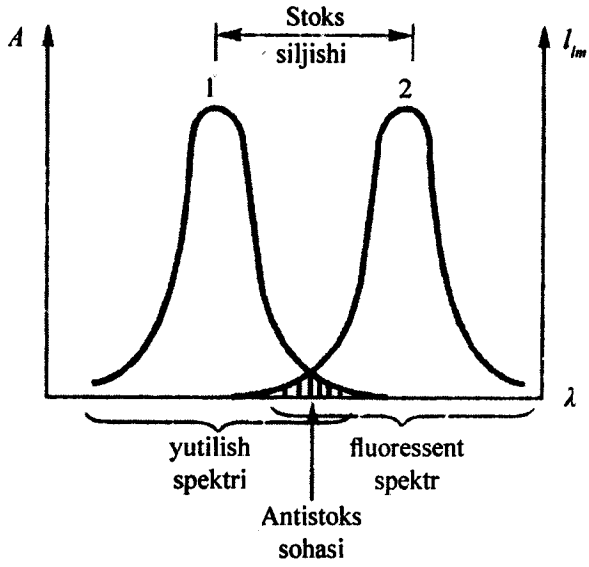
Yutilish va fluressensiya spektrlari maksimumlari orasidagi masofa *stoks siljishi* deb ataladi (8.21-rasm).

Fluressent moddalar, elektron-tebranma holatlari farqlangani sababli, stoks siljish qiymatlari ham turlicha bo'ladi. Stoks siljishi qanchalik katta bo'lsa, luminessent moddalarni fluressent usulda aniqlashning aniqligi shunchalik ortadi.

Haqiqatan, fluressensiya intensivligini I_{lm} o'lchashga qo'zg'atuvchi nur xalaqit beradi. Quyidagi hollarda:

a) fluoressent nur, qo'zg'atuvchi nur yorug'lik oqimiga perpendikular yo'nalishda kuzatilsa;

b) nursuzgich yordamida qo'zg'atuvchi nur spektral qismi fluressent nur spektral qismidan ajratilganda – qo'zg'atuvchi nurning fluoressent nur intensivligini I_{lm} o'lchashga bo'lgan salbiy ta'sirini yo'qotish mumkin.



8.21-rasm. **(1) Yutilish spektri va (2) fluoressensiya spektri:**
A – optik zichlik; I_{lm} -- luminessensiya intensivligi; λ – to'lqin uzunligi.

Stoks siljishi qanchalik katta, ya'ni yutilish va fluoressensiya spektri maksimumlari orasidagi farq qanchalik katta bo'lsa, yorug'lik bandlarini kuzatish va spektrlarni qayd etish aniqligi shunchalik yuqori bo'ladi.

Odatda, fluoressensiya spektri yutilish spektriga nisbatan ~50–100 nmga (batoxrom) uzun to'lqin uzunlik tomon siljigan va shu'lalanish bandining kengligi (~100–200 nm)ni tashkil etadi.

Luminessensiyaning energetik unumi φ_e – luminessent nur energiyasi E_{lm} ni elektronlar qo'zg'alishi uchun yutilgan nur E_{abs} energiyasiga nisbatidir:

$$\varphi_e = E_{lm} / E_{abs}.$$

Luminessensiyani energetik unumi yutilgan yorug'lik energiyasini luminessent nur energiyasiga aylanish samaradorligini tavsiflaydi.

Luminessensiyaning kvant unumi φ-luminessensiya (fluressensiya) shu'lalanib chiqgan kvantlar sonini N_{lm}, qo'zg'atuvchi nurning yutilgan N_{abs} kvantlar soniga nisbati

$$\varphi_e = N_{lm} / N_{abs} \qquad (8.11)$$

bo'lib, fluoressensiyaning kvant unumi qanchalik katta bo'lsa, qo'zg'atuvchi yorug'likning fluoressent nurlanish samaradorligi shunchalik katta bo'ladi.

Fluoressensiyaning kvant unumi qo'zg'atuvchi yorug'lik to'lqin uzunligi, eritilgan fluressent moddaning tabiati, eritmaning konsentratsiyasi harorat eritmadagi aralashmalarga bog'liq.

Mashhur fizik-optik olim S.I.Vavilov quyidagi qonuniyatni kashf etgan: *qo'zg'atuvchi yorug'lik to'lqin uzunligi fluoressensiya to'lqin uzunligidan* (muayyan chegarada) *kichik bo'lsa, fluoressensiyaning kvant unumi o'zgarmas bo'ladi:*

$$\lambda_{abs} < \lambda_{lm} \text{ bo'lganda } \varphi = \text{const},$$

$\lambda_{abs} > \lambda_{lm}$ bo'lganda (antitoks sohada) kvant unimi keskin kamayadi.

Vavilov qonunidan quyidagi ***xulosa*** kelib chiqadi: muayyan spektral oraliqda $\lambda_{abs} < \lambda_{lm}$ bo'lganda luminessensiya (fluoressensiya) spektri qo'zg'atuvchi nur spektrining qaysi sohasida bo'lishiga bog'liq emas ya'ni, *lyumenissensiya (fluoressensiya) spektri qo'zg'atuvchi nurning to'lqin uzunligiga bog'liq emas.*

Masalan, fluoressein, organik birikma, λ_{lm} = 560 nm da fluoressent

nur taratadi. Mazkur fluoressent nurlanishni ko‘rinadigan soha (λ_{abs} = 500 nm) yoki UB nurlari bilan nurlantirib (qo‘zg‘atib) hosil qilish mumkin.

Amalda fluoressensiyani hosil qilish uchun qo‘zg‘atuvchi sifatida UB nurlaridan foydalaniladi, bunda stoks siljish qiymati kattaroq bo‘ladi.

Miqdoriy fluoressent tahlil. Miqdoriy tahlilni o‘tkazishda fluoressensiyaning qo‘llash asoslarini ko‘rib chiqamiz.

Miqdoriy fluoressent tahlil asoslari. Bu usul luminessensiya (fluoressensiya) intensivligi I_{lm} ni eritmadagi aniqlanuvchi modda konsentratsiyasiga to‘g‘ri mutanosibligiga asoslangan:

$$I_{lm} = k \cdot c. \qquad (8.12)$$

Bunda k – mutanosiblik koeffitsiyenti (8.12) ifoda Vavilov qonuni bajarilganda, kvant unimi φ=const o‘zgarmas bo‘lganda, kuchga ega.

Bu shart qanchalik zarurligini ko‘rib chiqamiz. Ma’lumki, flouressensiya intensivligi I_{lm} luminessensiya kvantlar soniga N_{lm} mutanosib

$$I_{lm} = k' N_{lm}$$

bunda k' – mutanosiblik doimiysi. Ta’rifga ko‘ra

$$\varphi_e = N_{lm} / N_{abs}$$

bo‘lgani uchun $N_{lm} = \varphi \cdot N_{abs}$ va $I_{lm} = k' \cdot \varphi \cdot N_{abs}$.

Yorug‘lik yutilishining asosiy qonuni bajarilganda yutilgan kvantlar soni N_{abs} eritmasining konsentratsiyasiga to‘g‘ri mutanosib:

$$N_{abs} = k'' \cdot c$$

bunda k'' – mutanosiblik koeffitsiyenti. Unda

$$J_{lm} = k' \cdot \varphi \cdot k'' \cdot c$$

Agar φ–const bo'lsa k' const va k'' – const bo'lgani sababli $k'\varphi k''$=const=k ko'paytmaning qiymati ham o'zgarmas. Binobarin

$$I_{lm} = k \cdot c$$

(8.12) tenglamaga mos.

Kvant unimi φ qancha katta bo'lsa 8.12-ifodadagi mutanosiblik koeffitsiyenti k va fluoressent tahlil sezgirligi ham shunchali katta bo'ladi. Shunday qilib fluoressent tahlildan fluoressensiya kvant unumi o'zgarmas va katta bo'lgan hollarda qo'llanilishi mumkin:

$$\Phi = \varphi_{max} = \text{const.} \qquad (8.13)$$

Flouressent tahlilning o'tkazish shartlari. Yuqorida bayon etilganlar asosida fluoressent tahlilning me'yoriy shartlari quyidagilardan iborat bo'lmog'i lozim:

1) Kvant unimi doimiy bo'lgani uchun Vavilov qonuniga binoan quyidagi shart bajarilishi kerak:

$$\lambda_{abs} < \lambda_{lm}.$$

Qo'zg'atuvchi nur to'lqin uzunligi tanlanganda, I_{lm} ni, binobarin tahlil etiluvchi eritmadagi aniqlanuvchi modda konsentratsiyasining aniqlash xatoligi, λ_{abs} va λ_{lm} farqi va stoks siljish qiymatiga bog'liqligini hisobga olmoq kerak.

Odatda, qo'zg'atuvchi nur sifatida 250–800 ning oralig'idagi nurlardan foydalaniladi.

2) Tahlil etiluvchi eritma juda suyultirilgan (c<10^{-4}mol/dm^3) bo'lishi kerak. Juda suyultirilgan eritmada fluoressirlanuvchi moddaning konsentratsiyasi ortgan sari (kvant unimi o'zgarmaganda) luminessensiya (fluoressensiya) intensivligi avvaliga konsentratsiyaga mutanosib ravishda ortadi, so'ngra keskin kamayib ketadi.

Eritma konsentratsiyasi ortganda luminessensiya intensivligining kamayishi luminessensiyaning konsentratsion so'nishi deb ataladi.

Fluoressensiyaning konsentratsion so'nishi kuzatiladigan minimal konsentratsiya chegaraviy konsentratsiya deyiladi. Aniqlanishi mumkin bo'lgan konsentratsiyalar oralig'ining yuqori qiymati chegaraviy konsentratsiya ($\sim 10^{-4}$ mol/dm^3) bilan cheklangan.

Fluoressensiya konsentratsion so'nishini – fluoressirlanuvchi modda zarrachalarini o'zaro to'qnashuvi bilan izohlash mumkin. Ana shunday to'qnashuvlarda qo'zg'algan zarralar energiyasi to'qnashuvlarga sarflanib nursiz energiyaga aylanib ketishi ehtimolligi ortadi.

3) Begona aralashmalar yo'qotilishi kerak. Begona aralashma ta'sirida fluoressensiyaning kuchayishi yoki kamayishi va hatto so'nishi ham kuzatilishi mumkin.

Aralashma tarkibida fluoressirlanuvchi modda bo'lganida fluoressensiya intensivligi ortadi.

Fluoressensiyaning kamayishi va so'nishi faqat fluoressirlanuvchi zarralar to'qnashuvlar soni ortishi natijasida emas balki aralashma qo'zg'atuvchi nurning bir qismini yutib, uning bir qismini nursizlangan energiya sifatida yo'qotishi oqibatida ham vujudga keladi.

Tahlil etiluvchi eritmada erigan kislorodni bo'lishi ham fluoressensiyaning pasayishi hatto so'nishiga sabab bo'ladi.

Fluoressent tahlilda ishlatiladigan barcha reaktivlar yuqori darajada toza bo'lmog'i shart.

4) Fluorimetrik o'lchashlar o'zgarmas haroratda olib boriladi. *Haroratning ortishi fluoressensiyani so'ndiradi.*

5) Aniqlanuvchi moddani fluoressent xususiyati bo'lmasa, *luminessent reaksiya* o'tkaziladi.

Luminessensiyaning paydo bo'lishi, yo'qolishi yoki rangining o'zgarishi bilan boradigan reaksiya *luminessent reaksiya* deyiladi. Luminessent reaksiyada eritmaning kislotaviy muhiti, niqoblovchi reagent, erituvchining tabiati katta rol o'ynaydi.

Ayrim noorganik moddalar (masalan, uran va nodir yer metall elementlarining birikmalari) va ko'pgina organik birikmalar flouressensiya xususiyatiga ega.

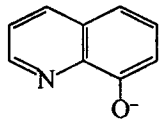
Luminessent reaksiyalarning ko'pchiligi metall kationlarini aniqlash uchun ixtiro etilgan.

Luminessent reaksiyalariga ba'zi misollar:

a) L_1^+, Be^{2+}, Mg^{2+}, Al^{3+} kationlarini fluorimetrik aniqlash uchun bu kationlarini 8-oksixinolin bilan lyumenissent reaksiyasi o'tkazilib flouressirlovchi ichki kompleks birikma hosil qilinadi (8-oksixinolinning o'zi fluoressiyalanmaydi). Aluminiy kationini aniqlashda aluminiy oksixinolinati pH=6,5–9,5 quyidagi sxemada hosil qilinadi:

$$Al^{3+} + 3L^- = AlL_3$$

bunda L – oksixinalinat ioni



Aluminiyning hosil bo'lgan kompleksi suvda oz erigani sababli suvli fazadan xloroformga ekstraksiyalanadi. Kompleksning xloformli ekstrakti yashil rangda. Bu eritmadagi kompleks yashil rangda fluoressensiyalanadi. Kompleks fluoressensiyasining to'lqin uzunligi λ_{lm}=520 nm, kompleksga yutiluvchi (qo'g'atuvchi) nurning to'lqin uzunligi λ_{abs}=390 nm. Bu reaksiya vositasida aluminiyning ochilish chegarasi bir sm^3 eritmada 0,004 mkg.

b) Natriy kationlarini sink uranil atsetat bilan fluoressent reaksiyasi vositasida ochish mumkin. Hosil bo'lgan reaksiya mahsuloti natriy sink uranil atsetat yashil rangli lumenissent nurda shu'lalanadi. Reaksiya spetsifik, ya'ni faqat natriy ioniga xos. Natriy kationining ochilish chegarasi 2,5 mkg, suyultirish chegarasi 20000 ml/g.

d) Kristallofosforlarni hosil qilish. Ko'pchilik moddalar kristall holida luminessent xossasini namoyon etmaydi. Ammo ba'zan, ularga boshqa element birikmalarini muayyan aralashmalari (aktivator) kiritilganda, o'ziga xos luminessensiya paydo bo'ladi. Bunday birikmalar *kristallofosforlar* deb ataladi.

Anorganik kristallofosforlardan mis, kumush va boshqa metallar bilan faollantirilgan davriy sistemani I va II guruh elementlari tuzlarini misol sifatida keltirish mumkin. Qalay (II) ni kaliy yodid tuzining tarkibiga kirgan qalaydan iborat kristallofosfor luminessensiyasidan aniqlash mumkin. Tahlilni bajarish uchun filtr qog'ozida qalay (II) $SnCl_2$ kaliy yodid bilan tomchi reaksiyasi o'tkaziladi. Hosil bo'lgan kristallofosfor UB yorug'ligida sariq fluoressent nur bilan shu'lalanadi. Reaksiyaning sezgirligi yuqori, ochish minimumi 0,02 mkg.

e) Luminessent reaksiyalar yupqa qavat xromatografiyasida ajratiluvchi yoki aniqlanuvchi modda xromatografik dog'ini aniqlashda qo'llanadi. Hosil bo'lgan xromatogramma UB nurlari bilan yoritilganda dog'lar (xromatografiyalangan modda lyumenissent xususiyatiga ega bo'lsa) shu'lalanadi yoki (qo'zatiluvchi modda fluoressent xossaga ega bo'lmaganda) luminifor modda bilan qoplangan plastinkani dog'lari o'rnida luminessensiya yo'qoladi.

Konsentratsiyani aniqlash usullari. Fluoressent tahlilda aniqlanuvchi moddaning konsentratsiyasi fluoressensiya intensivligini o'lchab, darajalash chizmasi yoki bir standartli usulda aniqlanadi.

Darajali chizma usuli. Aniqlanuvchi modda konsentratsiyalari ortib boruvchi c_1, c_2, c_3 etalon eritmalar qatori tayyorlanadi. Zarur bo'lganda luminessent reaksiya o'tkaziladi. Har bir etalon eritmaning fluoressensiyasi bir xil sharoitda o'lchanadi. O'lchangan natijalar asosida I_{lm} – c koordinatlarida darajalash chizmasi chiziladi. So'ngra tahlil etiluvchi eritmaning luminessensiyasi ayni o'shanday sharoitda o'lchanadi va darajalash chizmasidan o'lchangan $I_{lm}(x)$ ga tegishli c_x konsentratsiya topiladi.

Darajalash chizmasidan fluoressensiya intensivligini konsentratsiyaga chiziqli bog'lanishi bo'lmagan holda ham foydalanish mumkin.

Bir standart usuli. Vavilov qonuni bajarilgan holda aniqlanuvchi moddani tahlil etiluvchi eritmasining konsentratsiyasiga yaqin ammo aniq konsentratsiyali standart eritma tayyorlanadi. Bir xil sharoitda standart I_s va tahlil etuvchi I_x eritmalar fluoressent intensivligi o'lchanadi.

Vavilov qonuniga binoan:

$$I_s = k \cdot c_s$$
$$I_x = k \cdot c_x$$

Bunda k mutanosiblik koeffitsiyenti. Bu ikki ifodadan:

$$I_s/I_x = c_s/c_x$$
$$c_x = I_s \cdot c_x / I_x \qquad (8.14)$$

8.14-ifoda asosida tahlil etiluvchi eritmadagi aniqlanuvchi moddaning c_x konsentratsiyasi hisoblanadi.

Fluoressent tahlilning qo'llanishi. Fluorimetriya miqdoriy tahlilning sezgir-farmakopeya usuli bo'lib, tahlil etiluvchi eritmadagi aniqlanuvchi moddaning juda oz miqdorini aniqlashda qo'llanadi.

Ochish minimumi – g'oyatda kichik ~10^{-8}% gacha. Bu usulda konsentratsiyasi 10^{-12} – 10^{-15} g/dm^3 bo'lgan eritmalar aniqlanishi mumkin.

Usulning uskunasi nisbatan sodda. Fluorimetrik tahlil xatoligi 2–5 (ba'zi hollarda 10%) foizni tashkil etadi.

Bu usul farmakopeya tahlilida keng qo'llanadi. Masalan, foliy kislotasi, etakridin laktat, xinin gidroxlorid, natriy paraminosalitsilati, xlortetratsiklin gidroxloridi, rezerpin, tiamin xlorid, riboflovin bromidi va boshqalar sifat nazoratida ishlatiladi.

Ko'pchilik metall kationlarini turli organik reagentlar, masalan, 8-oksixinalin, 2,2 digidroksiazobenzol bilan luminessent reaksiyalar vositasida xelat kompleks birikmalarga o'tkazib, fluorimetrik aniqlash usullari ishlab chiqilgan. Masalan, biologik suyuqliklar – qon, siydik tarkibidagi magniy kationlari 8-oksixinolin ko'mpleksiga o'tkazib fluorimetrik usulda aniqlanadi.

Ekstraksion-fluorimetrik tahlil. Fluoressent tahlilning bir turi bo'lib, aniqlanuvchi fluoressent modda suvli muhitdan suyuq organik fazaga ekstraksiyalangach, aniqlanuvchi moddaning fluoressensiya intensivligi o'lchanadi.

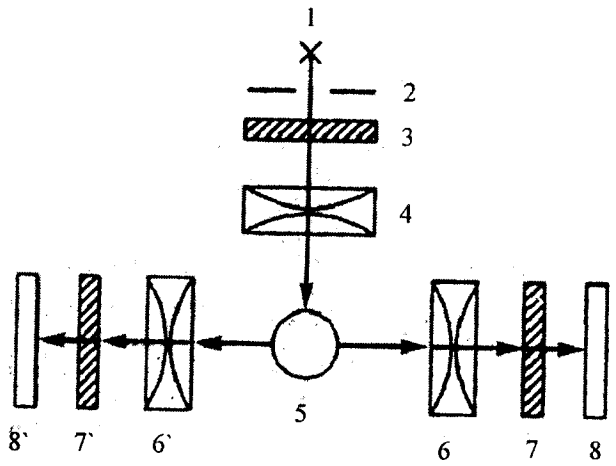
Bu usul aniqlanuvchi moddani xalaqit beruvchi aralashmalardan ajratish zarurati bo'lganda yoki luminessent reaksiya (agar shunday reaksiya o'tkazilgan bo'lsa) mahsuloti suvda oz erigani holda organik

erituvchida yaxshi erigani uchun ekstragent sifatida organik erituvchi ishlatilgan hollarda qo'llanadi.

Ko'pchilik metall kationlarini turli organik reagentlar: masalan 8-oksixinolin, 2,2 digidroksiazobenzol bilan luminessent reaksiyalar vositasida xelat kompleks birikmalarga o'tkazib fluorimetrik aniqlash usullari ishlab chiqilgan. Masalan, biologik suyuqliklar qon, siydik tarkibidagi magniy kationlari 8-oksixnolin kompleksiga o'tkazib fluorimetrik usulda aniqlanadi.

Usulning amalga oshirish uslubi. Fluorissent tahlilni bajarish uchun, turli, nisbatan sodda fotoelektrofluorimetrlar ishlatiladi.

8.22- rasmda eng sodda fluorimetrning optik sxemasi tasvirlangan.



8.22-rasm. **EF-3M elektron fluorimetrining asosiy optik sxemasi:**
1 – nur manbasi (kvars lampasi); 2 – diafragma; 3 – birlamchi svetofiltr; 4 – kondensor (kvars linzasi); 5 – aniqlovchi eritma quyilgan probirka; 6. 6' – kondensorlar (kvars prizmalari); 7, 7' – ikkilamchi nursizgichlar; 8, 8' – fotoelement.

Yorug'lik nuri *1*- manbadan diafragma *2* tirqishidan nursuzgich *3* ga tushadi. Nursuzgich qo'zg'atuvchi nur to'lqin uzunligidagi yorug'likni tanlab o'tkazadi. Kvarsli kondensor – *4* dan o'tib, tahlil

etiluvchi eritma quyilgan probirkaga tushadi. Fluoressenseya nuri 6 va 6' kondensor linzalarida kuzatiluvchi nurga perpendikular yo'nalishda yig'ilib, 7 va 7' ikkilamchi nursuzgichlardan fluorissent nur to'lqin uzunlikdagi yorug'likni tanlab o'tkaziladi va 8,8 fotoelementlarga tushadi. Fotoelementlarda yorug'lik energiyasi elektr energiyasi (fototok)ga aylanadi. Ana shu fototok kuchaytirilib mikroampermetr (yoki milliamperemetr)da o'lchanadi. Mikro ampermetr shkalasining qiymatlari fluorissensiya intesivligiga mutanosib.

Qo'zg'atuvchi UB nur manbayi sifatida kvars lampasi qo'llanadi. Birlamchi nursuzgich nur manbayidan qo'zg'atuvchi nur spektral diapazonini ajratib beradi, ikkilamchi nursuzgichda fluorissensiya to'lqin uzunligiga oid yorug'lik ajratiladi. Fluorissent nurni qabul qiluvchi priyomnik sifatida fotoelement va fotoko'paytirgich ishlatiladi.

Tahlil erituvchi eritmani probirkaga quyib, kyuveta bo'limiga joylashtiriladi. Avval kyuveta bo'limiga toza erituvchi quyilgan probirka o'rnatilib, asbobning strelkasi shkalaning nol holatiga to'g'rilanadi. So'ngra, agar bitta standart usuli qo'llansa, strelka shkala o'rtasiga to'g'rilanadi standart eritmaning fluorissensiyasi o'lchanadi.

Darajalangan chizma usuli qo'llanganda asbob strelkasining toza erituvchi bo'yicha nolga to'g'rilangach, eng katta konsentratsiyali etalon eritma fluorissensiyasi o'lchanib asbobning strelkasi milliamperimetr shkalasini (ja'mi 100 ulushidan) 80–90 ga to'g'rilanadi.

Shundan so'ng qolgan etalon eritmalar va tahlil eritma fluorissensiyasi o'lchanadi.

Barcha o'lchashlar eritma isib (fluorissensiya so'nib) qolmasligi uchun tez o'tkazilishi lozim.

Qo'zg'atuvchi nurga nisbatan perpendikular yo'nalishdagi fluorissensiyani o'lchashdan tashqari, fluorissensiyani qo'zg'atuvchi nurga nisbatan o'tkir burchak bilan tarqaluvchi frontal usuli ham ishlab chiqilgan. Amalda bu usullar kamroq, yutilish kuchli bo'lgan muhitlar uchun qo'llanadi.

Fluoressent indikator vositasida titrlash. Fluorimetrik titrlash jarayonida titrlanuvchi eritma fluorissensiyasi vizual (ko'z bilan chamalab) yoki fotometrik kuzatib boriladi. Titrlanuvchi eritma titrlash davo-

mida qo'zg'otuvchi nur manbai (masalan, simob lampasi) bilan yoritib qo'yiladi. Kuzatuvni fotometrik usulida o'lchov natijalari asosida koordinata o'qiga asbobdan yozib olingan I_{lm} qiymati absissa o'qiga qo'shilgan titrant hajmini qo'yib, titrlash egrisi chiziladi. TSN ni titrlash egrisini to'g'ri chiziqli qismlarini titrlash egrisi bukilgan chizig'i bilan kesishguncha ekstrapolatsiyalab (davom etdirib) topiladi.

Fluoressent indikatorlar. Muayyan to'lqin uzunlikdagi nur bilan yoritilganda EN da fluoressensiyasini o'zgartiruvchi organik birikma fluoressent indikator deyiladi.

Bu usul ko'proq kislota asosli titrlashda qo'llanadi. Kislota asosli fluoressent indikatorlarni ionlashgan va ionlashmagan neytral shakllari turli fluoressensiyaga ega bo'lib fluoressensiya o'zgaradigan pH oralig'i bilan tavsiflanadi.

Fluoressent indikator fluoressensiya rangini, odatda, pH ning tor oralig'ini o'zgartirgani sababli titrimetrik tahlil aniqligini ta'minlaydi. Titrlash, qorong'ulikda, titrlanuvchi eritmani qo'zg'atuvchi nur manbai bilan yoritilgan holda bajariladi.

8.10-jadvalda misol sifatida, ko'p tarqalgan fluoressent indikatorlarni tavsifi keltirilgan.

8.10-jadval

Ba'zi kislota asos fluoressent indikatolari

Fluoressent indikator	Fluoressensiya rangi o'zgaradigan pH oralig'i	Fluoressensiya rangi
Benzoflavin	0,3–1,7	Sariq yashil
4-etoksiakridin	1,4–3,2	Yashil-ko'k
Ekskulin	1,5–2,0	Nursiz-havorang
Floksin	2,0–4,0	Nursiz-sarg'ish-zarg'aldoq
Salitsil kislota	2,5–4,0	Nursiz-to'q ko'k
Eozin	2,5–4,5	Nursiz-sarg'ish yashil
2-naftilamin	2,8–4,4	Nursiz-binafsha
Dimetilnafteyrodin	3,2–3,8	Nafarmon-zarg'aldoq
1-naftilamin	3,4–4,8	Nursiz-ko'k
	12,0–13,0	Ko'k-nursiz
Fluoressent	4,0–5,0	Pushti yashil-yashil

8.10- jadvalning davomi

Xinin	3,8–6,1	Havorang-binafsha
	9,5–10,5	Binafsha-nursiz
Akridin	4,8–6,6	Yashil-binafsha
β-naftoxinolin	5,0–8,0	Ko'k-nursiz
β-umbeliferon	6,0–7,0	Nursiz-ko'k
2-naftol	7,0–8,5	Havorang-ko'k-binafsha
Morin	8,0–9,8	Nursiz-yashil
Kumarin	9,8–12,0	Nursiz-och yashil
Naftion kislotasi	11,5–14,0	Binafsha ko'k-havorang yashil

A.K.Babko (mashhur analitik kimyogar) taklif etgan xemoluminessent indikatorlar ham mavjud. pH ning muayyan qiymatida bunday indikatorlarda fluoressent nurlanishning paydo bo'lishi yoki fluoressent nurlanish rangini o'zgarishi tegishli kimyoviy reaksiya natijasida sodir bo'ladi. Xemioluminessent indikatorlarga: (qavs ichida fluoressent shu'laning rangi o'zgaradigan pH oralig'i ko'rsatilgan) N,N'-dimetilbiakridin (pH=9), lofin (8,9–9,4), lyuminol (8,0–8,5), lutsigenin (9,0–10,0) kabi organik birikmalar kiradi.

8.4. Miqdoriy tahlilda boshqa optik usullarning qo'llanishi

Refraktometriya. Bu usulning mohiyati darslikning birinchi qismi (20 bob, 20.2,5-bo'limida bayon etilgan). Usulning miqdoriy tahlilda qo'llanishi tahlil etuvchi eritmada nurning sinish ko'rsatgichi (yorug'lik sinishi) n ni eritmadagi aniqlanuvchi modda miqdori (X) dan bog'liqlik chizmasiga asoslangan.

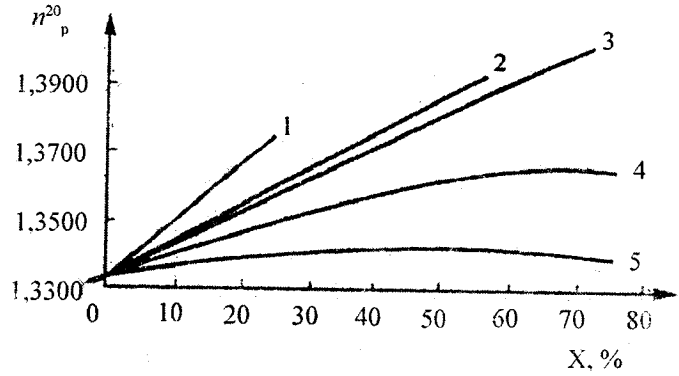
Turli modda eritmalaridagi nurning sinish ko'rsatgichi konsentratsiyalarini keng oralig'ida to'g'ri chiziqli (yoki to'g'ri chiziqsiz) bog'lanishida o'zgarishi mumkin (8.23-rasm).

X ni n ga to'g'ri chiziqli bog'lanish oralig'ida (8.15) shart bajriladi.

$$X=(n-n_0)/F \qquad (8.15)$$

bunda eritmaning nur sindirish ko'rsatgichi, n_0 – erituvchining nur

sindirish ko'rsatgichi (suv uchun n^{20}_d=1,3320, n^{20}_D=1,3325) F-eritma konsentratsiyasi 1% ga ortganda n^{20}_D-ning o'zgarish omili.



8.23-rasm. **Suvli eritmalar sinishi kursatgichi n^{20}_d ning erigan modda X % miqdoridan bog'liqlik grafigi:**

1 – NaCl; 2 – $CaCl_2$; 3 – etilenglikol; 4 – etanol; 5 – metanol.

F ning qiymati tajribadan topiladi. Buning uchun konsentratsiyalari X_1 va X_2 bo'lgan aniqlanuvchi modda eritmalarining n_1 va n_2 qiymatlari o'lchanadi, so'ngra F ning qiymati (8.16) formula asosida hisoblanadi:

$$F=(n_2-n_1)/X_1-X_2 \qquad (8.16)$$

n_1 va n_2 qiymatlarining $n_2 - n_1$ farqi imkon qadar kichik va tekshiriluvchi eritmaning n qiymati n_1 va n_2 qiymatlarga yaqin bo'lishi lozim.

Masalan, kaliy xloridning suvli X_1=2,40% va X_2=5,00% konsentratsiyali eritmalarida o'lchangan n^{20}_D qiymatlar n_1 = 1,3360 va n_2 = 1,3390. Bu qiymatlardan F hisoblanadi:

$$F=(n_2-n_1)/(X_1-X_2)=(1,3360-1,3390)/(5,00-2,40)=0,001154.$$

Nurning sinish ko'rsatgichi, harorat va n o'lchanadigan, yorug'likning to'lqin uzunligiga bog'liq bo'lgani sababli refroktometrik

o'lchash, odatda, 589,3 nm (589,0 va 589,6 nm dagi dublet) natriyning shu'lalanish spektridagi (D) *o'zgarmas haroratdagi* qiymati 20±0,3C^0 termostatlangan holda o'lchanadi. Shunday qat'iy sharoitda o'lchangan n^{20}_D qiymatlari (8.16) tenglikda F omilni hisoblash va tahlil erituvchi eritmadagi aniqlanuvchi modda miqdori X ni hisoblashda ishlatiladi.

X ning qiymati darajalash chizmasi (8.15) hisoblash formulasi yoki agar mavjud bo'lsa, refraktometrik jadvaldagi qiymatlarni ekstrapolatsiya etib topiladi.

Darajali chizma usuli qo'llanganda qator etalon eritmalarning n qiymatlari o'lchanib n–X koordinatlarida darajalash chizmasi chiziladi, so'ngra qat'iyan o'sha sharoitda tahlil etiluvchi eritmaning nurni sinish ko'rsatgichi o'lchanadi va darajali chizmadan unga tegishli bo'lgan aniqlanuvchi moddaning tahlil etuvchi eritmdagi miqdori topiladi.

Yuqorida bayon etilganidek, (8.15) formuladan, F asosida $n^{20}_D \sim x$ to'g'ri chiziqli bog'lanish oralig'iga mos kelgan aniqlanuvchi modda konsentratsiyalarinigina topish mumkin. Tahlil etiluvchi eritmaning o'lchangan nurning sindirish ko'rsatgichiga mos kelgan n_1 va n_2 oralig'i qanchali kichik bo'lsa (8.15) va (8.16) formulalar bo'yicha hisob natijalari shunchalik aniq bo'ladi.

Miqdoriy tahlilda ishlatiladigan n^{20}_Dqiymatlarining me'yoriy chegarasi 1.3–1,7 oralig'ini tashkil etadi. Nurning sindirish ko'rsatgichini aniqlash absolut xatoligi ±0,0002 dan oshmasligi kerak.

Refraktometrik usul eritmada aniqlanuvchi moddaning foiz konsentratsiyasi X>1% ortmagan hollarda qo'llanadi.

Bu usulning bajarilishi oson ammo aniqligi va sezgirligi yuqori emas.

Refraktometriya ko'pchilik moddalar miqdorini, jumladan organik suyuqliklarning suvdagi miqdori, NaCl, NaBr, NaJ, KBr va KJ, $CaCl_2$, $NaHCO_3$, $Na_2S_2O_3$, natriy sitrat va salitsilat, $MgSO_4$ tuzlari dori preparatlardan amidopirin, askorbin kislota, geksametilen tetraamin, glukoza, kordiamindagi nikatin kislotasi, dietilamid, kodein fosfati, natriy kofeinbenzoati, novokain, efedrin va boshqalarni aniqlashda ishlatiladi.

Polarimetriya. Usulning mohiyati va sifat tahlilda qo'llanishi darslikning birinchi qismini 20- bob, 20.2.5- bo'limida bayon

etilgan. Polarimetriyani miqdoriy tahlilda qo'llanishi optik faol modda eritmasidan o'tayotgan monoxromatik nur qutiblanish tekisligini optik burilish burchagi α ning eritmadagi optik faol modda konsentratsiyasiga bog'liqligiga asoslangan.

Eritma konsentratsiyasi o'zgarishi muayyan oralig'ida optik burilish burchagining eritma konsentratsiyasidan chiziqli bog'lanishi kuzatiladi:

$$c = 100 \cdot \alpha / [\alpha] l. \qquad (8.17)$$

Bunda [α] – solishtirma burilish, l – optik faol muhitning qalinligi.

Solishtirma burilish – o'zgarmas harorat va yorug'lik to'lqin uzunligida ayni optik faol moddaning tavsiflovchi doimiy kattalik bo'lib, uning qiymati optik faol moddaning konsentratsiya o'zgarishini muayyan oralig'ida o'zgarmay saqlanadi. Aynan shu oraliqda (8.17) formuladan foydalanish mumkin.

Odatda, o'lchovlar 20°C natriyning emission nurlanish spektrini D chizig'ining to'lqin uzunligida bajariladi.

Polarimetriya ko'proq sifat tahlilda solishtirma burilish qiymatiga ko'ra modda chinligini aniqlashda qo'llanadi. Miqdoriy tahlilda, xususan eritmadagi shakarni aniqlashda qo'llanadi.

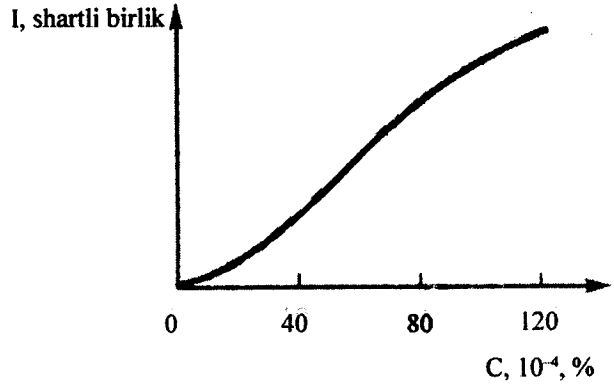
Emission spektral tahlil. Tahlilning eng qadimiy, mukammal ishlab chiqilgan tahlil usullaridan hisoblanadi. Uning mohiyati darslikning birinchi qismi 20-bob, 20.2.1-bo'limida bayon etilgan. Bu usulni miqdoriy tahlilda qo'llanishi aniqlanuvchi modda tarkibiga kiruvchi alanga, elektr, razryadi, uchquni ta'sirida qo'zg'atilgan atomlar emission spektridagi chiziqlar intensivligini, tahlil etiluvchi obyekt tarkibidagi aniqlanuvchi modda miqdoriga uzviy bog'lanishiga asoslangan. Aniqlanuvchi moddaning miqdori qanchalik ko'p bo'lsa, plazmadagi nurlanuvchi atomlar soni shunchalik ko'p, binobarin emission nurlanish intensivligi ham shunchalik kuchli bo'ladi.

Tahlil etiluvchi obyekt (qattiq faza, eritma) tarkibidagi aniqlanuvchi modda konsentratsiyasi (c) ni tor oralig'ida, namuna atomlarga aylantirilgach, nurlanish intensivligi I konsentratsiyasiga to'g'ri mutanosib:

$$I = k \cdot c. \qquad (8.18)$$

Bunda k – mutanosiblik koeffitsiyenti uning qiymati tahlil etiluvchi moddaning tabiatiga va tajribani o'tkazish sharoitiga bog'liq bo'lib, uning qiymati aniqlanuvchi moddaning konsentratsiyasi aniq, qator etalon eritmalar nurlanish intensivliklarini o'lchab – empirik usulda hisoblanadi.

Ammo tekshiriluvchi obyekt tarkibida aniqlanuvchi modda miqdorini me'yoridan oz va ko'p holatlarida nurlanish intensivligini konsentratsiyaga chiziqli bog'lanish kuzatilmaydi (8.24-rasm).



8.24-rasm. **Kaliyning emission spektr chizig'i intensivligini *I* (uskuna strelkasining shartli birliklarida) eritmadagi kaliy konsentratsiyasiga bog'liqligi.**

Nurlanish intensivligi fotometrik usulda qayd etiladi. Qo'zg'olish manbayidan tarqalgan nur, kondensorlardan o'tgach, spektral asbobning nur qabul qiluvchi uskunasi – fotoelementga tushadi, qayd etishning fotometrik usulida bu uskuna fotoko'paytirgich deyiladi. Qayd etishni fotografik usulda nur fotoplastinkaga tushadi.

Qayd etishni fotometrik usulida yorug'lik oqimining energiyasi fototokka aylanadi so'ngra fototok kuchaytirilgach, o'lchagich strelkasida qayd etiladi.

Ko'pincha tahlil etiluvchi obyekt tarkibidagi aniqlanuvchi moddaning konsentratsiyasi darajalash chizmasidan topiladi. Buning uchun aniq konsentratsiyali qator etalon namunalar atomlashtirilib emissiya (nurlanish) intensivligi o'lchanadi. So'ngra nurlanish intensivligiga mutanosib bo'lgan uskuna ko'rsatgichini aniqlanuvchi moddani etalon namuna tarkibidagi miqdoridan bog'liqlik darajalash chizmasi chiziladi. Aynan shunday sharoitda tahlil etiluvchi obyekt atomlashtirilib tahlil etiluvchi namunaning nurlanish spektrida tegishli emission chiziq intensivligi o'lchanib, unga tegishli konsentratsiya kalibrlash chizmasidan topiladi.

Nurlanish spektridagi emissiya chizig'ining absolut intensivligi tahlil etiluvchi obyekt tarkibiga va tahlilni o'tkazish sharoitiga bog'liq bo'lgani uchun etalon namunalar va tahlil etiluvchi namuna aynan bir xil sharoitda o'lchanmog'i shart. Etalon namunadagi barcha tarkibiy qismlarning sifat va miqdoriy tarkibi tahlil etiluvchi namunadagiga yaqin bo'lishi kerak.

Nurlanishning absolut intensivligi qator omillarga bog'liq bo'lgani sababli nisbiy intensivlik: (ya'ni, intensivliklar nisbati) aniqlanuvchi modda spektral chiziq intensivligining aniq tarkibli etalon namuna spektral chizig'i intensivligiga nisbatan hisoblash usuli ishlab chiqilgan. Bu usul ikki etalonlar (ichki standartlar) usuli yoki gomologik (analitik) juft-chiziqlar usuli deb ataladi. Etalon sifatida tahlil etiluvchi obyekt tarkibidagi element yoki etalon hamda tahlil etiluvchi namunaga ma'lum va aniq miqdorda qo'shiladigan element bo'lshi mumkin. Masalan, magniyning eritmadagi g'oyatda oz miqdori shu usulda etalon sifatida (ammoniy malibdat) molibden qo'shib topiladi.

Magniyning g'oyatda oz miqdorini aniqlash uchun, tahlil etiluvchi eritmalarda magniyning tarkibi 0,0001–10,0 mg/dm^3 bo'lgan, qator etalon eritmalar tayyorlanadi va har biriga bir xil miqdorda 20 mg/dm^3 molibden qo'shiladi.

Magniyning miqdori 0,0001 dan 10 mg/dm^3 bo'lgan tahlil etiluvchi eritmaga ham ~20,0 mg/dm^3 miqdorda molibden qo'shiladi so'ngra maxsus ishlab chiqarilgan uslub bo'yicha mis elektrodlari

orasidagi etalon va tahlil etiluvchi eritma uchqunli razryad ta'sirida atomlashtiriladi va barcha namunalar uchun gomologik juft chiziqlar – magniy 2798,1Å va molibden 2816,2 Å intensivligi o'lchanadi.

Ordinata o'qiga I_{Mg}/I_{Mo} magniy va molibden chiziqlari intensivlik nisbati, absissa o'qiga magniy miqdori qo'yilgan darajalash chizmasi chiziladi.

Chizilgan chizmadan tahlil etiluvchi eritmadagi magniy miqdori topiladi.

Mazkur uslub eritmadagi magniyning 0,01 mkg/sm^3 miqdorini ham aniqlash imkonini beradi, xatolik 5–10% dan oshmaydi.

Emission tahlil usulining sezgirligi yuqori bo'lib, eritmadagi moddaning ~0,001 mkg/sm^3 miqdorini ham aniqlash imkonini beradi. Usulning xatoligi bir necha (odatda, 1–4%) foizdan ortmaydi.

Emission spektroskopiya metallar, qotishmalar, rudalar va turli materiallar anorganik, kompleks va metallorganik birikmalar eritmalari, oqova suvlar, klinik namunalardagi va biologik suyuqliklardagi natriy, kaliy, kalsiyni aniqlashda ishlatiladi.

Atom-adsorbsion alanga fotometriyasi (spektrometriya) usulining mohiyati darslikning birinchi qismi 20-bob, 20.2.2-bo'limida qisqa bayon etilgan. Bu usulning miqdoriy tahlilda qo'llanishi aniqlanuvchi elementning birikmasi alangaga kiritilib, atomlashtirilganda shu alangadan o'tayotgan rezonans nurlanish intensivligining kamayishi atomlashtirilgan namuna tarkibidagi aniqlanuvchi element miqdoriga bog'lanishiga asoslangan.

Plazmaning (razryadli nur) alangaga yutilishi yorug'likni yutilish qonuniga bo'ysunadi:

$$I = I_0 e^{-abl},$$

bunda rezonans I_0 – alanga plazmasiga tushgan aniqlanuvchi element rezonans nurining intensivligi,

I – aniqlanuvchi element rezonans nurining kamaygan qiymati: a – koeffitsiyent; b – plazma alangasidagi rezonans nurlarni yutuvchi zarralar konsentratsiyasi.

l – nur yutuvchi zarraalari bo'lgan plazma alangasining (zonasini) qalinligi.

Optik zichlik

$$A=lgI_0/I=a\cdot b\cdot l$$

(b)ga mutanosib. Demak, o'z navbatida rezonons nurni yutuvchi alangadagi zarralar konsentratsiyasi (b) alangaga kiritilgan tahlil etiluvchi eritmadagi aniqlanuvchi modda konsentratsiyasi (c) ga to'g'ri mutanosib:

$$b=k_1\cdot c,$$

bunda k_1 – mutanosiblik koeffitsiyenti. Unda:

$$A=ak_1lc.$$

$k=ak_1l$ deb belgilab, l=cost deb hisoblansa optik zichlik ifodasini quyidagicha yozish mumkin:

$$A=k\cdot c, \qquad (8.19)$$

(8.19) to'g'ri chiziqli bog'lanishi, odatda, (c) konsentratsiyaning muayyan oralig'idagina kuzatiladi.

Optik zichlikni hisoblash uchun, tahlil etiluvchi namuna kiritilmagan alangadan o'tgan nur intensivligini I_0 va atomlashgan namunasi bor alanga plazmasidan o'tgan nur intensivligi o'lchanadi. Bir yoki ikki nurli atom-asorbsion spektrofotometrlar ishlatiladi.

Qo'zg'atuvchi rezonans nur manbayi sifatida chulg'am katodida aniqlanuvchi element tutgan lampalar to'plami ishlatiladi. Bu lampa katodida aniqlanuvchi element cho'g'latib nurlantiriladi.

Konsentratsiya – darajalash chizmasi, standart qo'shimcha usullarida aniqlanadi.

Darajalash chizmasi usulida odatdagidek aniq konsentratsiyali

atom eritmalar qatori tayyorlanadi va har bir etalon eritma namunasi alangani atomlantirib har bir namunaning optik zichligi o'lchanadi. Natijalar asosida A~c koordinatlarida darajalash chizmasi chiziladi. So'ngra tahlil etiluvchi eritma atomlashtirilgan plazmaning optik zichligi o'lchanadi va darajalash chizmasidan aniqlanuvchi moddani tahlil etuilvchi eritmadagi konsentratsiyasi topildi.

Eritmalar soni cheklangan usulda c_1 va c_2 konsentratsiyali eritma tayyorlanadi. Tahlil etiladigan eritmaning c_x konsentratsiyasi ular oralig'ida ($c_1<c_x<c_2$) bo'lmog'i lozim. Shundan keyin $A_1 A_x$ va A_2 optik zichliklar o'lchanadi va chiziqli interpolatsiya usulida c_x konsentratsiya hisoblanadi:

$$c_x = c_1 + (c_1 - c_2) \cdot (A_x - A_1)/(A_2 - A_1)$$

c_1-c_1 konsentratsiyalar oralig'i qanchali kichik bo'lsa, c_x konsentratsiya shunchalik aniq topiladi.

Atom-adsorbsion alangali fotometriya sezgirligi va xatoligi emission alanga fotometriyasi kabi, ochish minumimi ~10^{-12}–10^{-14} g, tahlil natijalarining takroriyligi (1–4%).

Bu usul 70 dan ortiq elementlarni aniqlashda, emission alanga fotometriyaga nisbatan ko'proq qo'llanib, turli xil tahlil obyektlari: ruda va qotishma tarkibidagi minerallar va turli materiallar dori preparatlari tarkibidagi metallarni aniqlashda qo'llanadi.

Infraqizil spektroskopiya. Usulning mohiyati darslikning birinchi qismida 20-bob, 20.24-bo'limda bayon etilgan. Spektrni IQ sohadagi miqdoriy tahlil UB va ko'rinadigan soha spektrofotometriyasi kabi, oynasi KBr, NaCl, LiF, CaF_2 va boshqa munosib materialdan tayyorlangan kyuvetalarda bajariladi. Suvli eritmalar bu usulda o'rganilmaydi, chunki birinchidan suvning o'zi IQ nurlarni kuchli yutadi, ikkinchidan KBr va NaCl tuzlaridan tayyorlangan kyuvetani optik oynalari suvda eriydi. Shuning uchun, odatda, aniqlanuvchi modda suvsiz organik erituvchida, ko'pincha to'rt xloridli uglerodda eritiladi, chunki bu erituvchining molekulasi yuqori simmetrik bo'lib, IQ spektrida yutilish bandlari oz.

Turli moddalar miqdoriy tahlili uchun IQ spektroskopik usullar ishlab chiqilgan.

Buzilgan to'liq ichki qaytish (BTIQ) va takrorlanuvchan buzilgan to'liq ichki qaytish (TBTIQ) usullari. Bu usullar ko'proq yupqa plyonkalarni IQ spektroskopik usulida tahlil etishda, IQ nurlarni ko'p yutuvchi yoki deyarli to'lq qaytaruvchi muhitlar sirtini o'rganishda, ya'ni IQ spektrni ananaviy usulda yozib olish imkoni bo'lmagan hollarda qo'llanadi. Shuning bilan bir qatorda bu usuldan spektrni UB va ko'rinadigan nurlar sohasida ham qo'llasa bo'ladi.

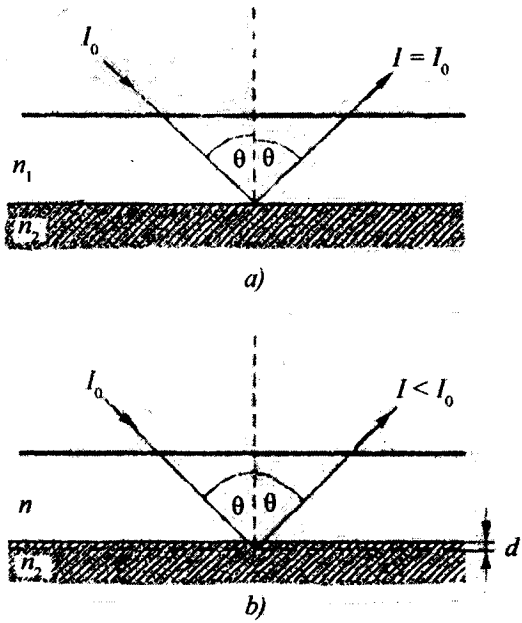
BTIQ (ruscha НПВО) usuli 1960 Dj. Farenfort TBTIQ – usuli 1960-yil N.Xarrik tomonidan ishlab chiqilgan.

Bu ikkala usulning umumiy mohiyati quyidagicha: nurning sindirish ko'rsatgichlari har xil n_1 va n_2 bo'lgan ikki optik muhit chegarasiga I_0 – intensivlikda tushgan nur 8,25 sxemada ko'rsatilgandek $n_1 > n_2$ bo'lgani sababli nur avval tiniq, optik zich, sindirish ko'rsatgichi n_1 bo'lgan muhitdan o'tadi, so'ngra optik zichligi kamroq, sindirish ko'rsatgichi n_2 bo'lgan tiniq sirtdan qaytadi. Agar qaytarilgan yorug'lik nurining spektral tarkibi va intensivligi o'zgarmasa ($I_0=I$) *bu hodisani to'liq ichki qaytish* deyiladi. Bu holda ikki xil optik muhit chegarasi benuqson ko'zgu kabi bo'ladi.

Ammo tushayotgan yorug'lik nuri optik zichligi kamroq muhitning muayyan (d) qatlamiga kirib, so'ngra 8.25-rasmda ko'rsatilgandek qaytishi mumkin. Umuman olganda yorug'lik nuri optik zichligi kamroq muhitga kirib qaytishida $2d$ qatlamdan o'tadi.

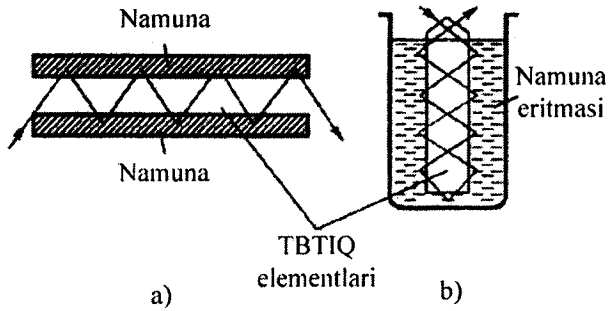
d nurni singish chuqurligi yoki *nur yutuvchi muhitni samarali qalinligi* deb ataladi. Odatda, d juda kichik bo'lib, qaytayotgan yorug'lik to'lqin uzunligiga teng.

Yorug'lik nuri optik zichligi kichikroq muhitdan o'tganda qisman (selektiv) tanlanib yutilsa, qaytgan yorug'likning spektral tarkibi, tushayotgan yorug'likning spektral tarkibidan farqli va intensivligi kichik $I < I_0$ bo'ladi. Bunday hodisa *buzilgan to'liq ichki qaytish BTIQ* deyiladi. Spektrofotometrda qaytgan yorug'lik intensivligini qayd etib, optik zichligi kamroq muhitning yupqa qatlamining yutilish spektrini yozish mumkin.



8.25-rasm. **Nurning ichki qaytish chizmasi:**

a) nurning to'liq ichki qaytishi; b) buzilgan to'liq ichki qaytish; θ – nurning tushish burchagi; I_0 va I – namunaga tushayotgan va qaytgan nur intensivligi (yorqinligi); d – nur kirgan qatlam qalinligi.



8.26-rasm. **Takrorlanuvchi buzilgan to'liq ichki qaytish (TBTIQ)ning sxematik tasviri:**

a) TBTIQ – elementi; b) Yorug'lik nurini ikki karra o'tishidagi TBTIQ – elementlari.

Buzilgan to'liq ichki qaytish 8.26-rasmda tasvirlanganidek ko'p marta takrorlansa bunday hodisa *takrorlanuvchan buzilgan to'liq ichki qaytish (TBTIQ)* deb ataladi. TBTIQ usulida olingan spektrdagi yutilish bandlarining intensivligi BTIQ usulga nisbatan bir necha marta ortadi va spektri aniq va ravshanroq chiqadi.

BTIQ va TBTIQ usullari yorug'lik yutilishining asosiy qonuniga bo'yinsunadi. Uning matematik ifodasi:

$$R = I/I_0 = e^{-a \cdot c \cdot N \cdot d} \qquad (8.20)$$

bunda R – nurning qaytish koeffitsiyenti,

a – yorug'likning yutilishi ko'rsatgichi, c – yorug'likning yutuvchi zarralar konsentratsiyasi, N – nurning qaytishlar soni,

d – nurning namunaga singish (qalinligi, masofasi) (yorug'lik yutiluvchi namunaning samarali qatlam qalinligi).

Nurning namunaga singish qalinligi d nurning ikki muhitdagi sindirish ko'rsatgichlari nisbati n_1/n_2, nurning namunaga tushish burchagi, tushayotgan yorug'lik to'lqin uzunligiga bog'liq.

BTIQ va TBTIQ elementlarda optik zichligi yuqori muhit sifatida turli, nurning sindirish ko'rsatgichi katta bo'lgan, tiniq materiallar: n_1 – kvars suyuqlanmasi (SiO_2); Al_2O_3 minerallari aralash kristallari KPC-5(TlBr+TlJ) KPC-6(TlCl+TlBr) va boshqalar ishlatiladi.

Sanoat miqyosida ishlab chiqarilgan spektrofotometrlarga moslashgan BTIQ va TBTIQ uskunalari ishlab chiqarilgan.

BTIQ va TBTIQ usullar ham juda yupqa, jumladan monomolekulalar, (nurning qaytish soni N>500 kam bo'lmasligi sharti bilan) qavatlarni, oddiy usulda IQ spektrlarini yozilishi mushkul bo'lgan suvli eritmalar, IQ nurni kuchli yutuvchi obyektlar plyonka, farmatsevtik preparatlar, ikki xil faza chegarasida (masalan, elektrod-eritma) qattiq faza sirtida moddalar holatini tadqiq va tahlil etish uchun ishlatiladi.

Nefelometrik tahlil (nefelometriya). Usul dispers sistema zarralardan tarqalgan yorug'lik intensivligini shu zarralar soniga bog'liqligiga asoslangan. Yorug'lik oqimi yorug'likni tarqatuvchi muhitdan o'tganda muhitning zarralari tushayotgan yorug'lik to'lqin uzunligidagidek nurlarni har tomonga tarqatadi. Agar yorug'likni

tarqatayotgan zarraning o'lchami R tarqalayotgan yorug'lik to'lqin uzunligidan kichik bo'lsa ($R<0,1\lambda$) yorug'likning bunday tarqalishi *releevcha tarqalish* deyiladi. Yorug'lik releevcha tarqalishiga nisbatan kattaroq zarralardan tarqalganda, zarra tushayotgan va undan tarqalayotgan yorug'lik to'lqin uzunligi farqli bo'lganda *tindal samarasi yoki kombinatsion tarqalish* deyiladi.

Nefelometriyada tarqalayotgan yorug'lik intensivligi (yorqinligi) tushayotgan yorug'likga nisbatan perpendikular yoki boshqa biror burchak ostida kuzatiladi va o'lchanadi. Odatda, kuzatuv va o'lchash tushayotgan nurga perpendikular yo'nalishda bajariladi.

Yorug'likning releevcha tarqalishi yorug'likning tarqatuvchi muhit tabiatiga, zarralar o'lchami va soniga, yorug'likning sindiruvchi zarralar va sindirish ko'rsatgichi, tabiati, tushayotgan yorug'likning to'lqin uzunligi va yorqinligi, tarqalish burchagiga bog'liq. Zarralar o'lchami tushayotgan yorug'lik to'lqin uzunligidan ancha kichik ($0,1\cdot\lambda_1$ sm kichik) bo'lganda tarqalayotgan yorug'lik ravshanligi, to'lqin uzunlikning to'rtinchi darajasiga bog'liq bo'lib, reley (8.21) tenglamasi bilan ifodalanadi:

$$I = I_0 \cdot FV^2(1+\cos^2\theta)\cdot N/\lambda^4 R^2. \qquad (8.21)$$

bunda I va I_0 – tarqalgan va tushayotgan λ to'lqin uzunlikdagi yorug'lik ravshanligi (intensivligi): F – dispers faza zarralari va dispers muhit sindirish ko'rsatgichlariga bog'liq funksiya θ – tushayotgan va tarqalayotgan yorug'lik oqimlari orasidagi burchak; N – yorug'lik tarqalayotgan muhitdagi zarralarning umumiy soni; R – yorug'likni tarqatuvchi zarralardan tarqalgan yorug'likni qabul etuvchi (priemnik) uskunagacha bo'lgan masofa.

Nefelometrik o'lchash F, V, θ, λ va R o'zgarmas qiymatlarida bajarilsa (8.21) tenglik soddalashadi:

$$I = I_0 k \cdot N, \qquad (8.22)$$

k – mutanosiblik koeffitsiyenti tajribadan topiladi.

(8.22) formulaga binoan tarqalgan yorug'lik ravshanligi yorug'lik-

ni tarqatayotgan zarralar soni (N)ga mutanosib. Yorug'likni tarqatuvchi muhitning hajmi o'zgarmas bo'lsa, demak konsentratsiyaga ham mutanosib. 8.22-tenglik nefelometrik aniqlash asosini tashkil etadi.

O'lchashlar nefelometr yoki fluorimetr deb ataluvchi maxsus asboblarda bajariladi.

Aniqlanuvchi modda konsentratsiyasini moddaning aniq konsentratsiyali etalon namunalaridagi yorug'likning tarqalish ravshanliklarini o'lchash natijalari asosida chizilgan, darajalash chizmasi asosida yoki standartdan foydalanib topiladi. Standart usulida aniqlanuvchi moddaning standart namunasi va tahlil etiluvchi namunadan tarqalgan yorug'lik ravshanliklari nisbati o'lchanadi:

$$I_s = I_0 \cdot k \cdot N_s; \quad I_x = I_0 \cdot k \cdot N_x; \quad I_x/I_s = N_x/N_s$$

bunda $< s >$ va $< x >$ indekslar standart (s) va tahlil etiluvchi (x) namunalarga tegishli.

Standart va tekshiriluvchi namunalar hajmi bir xil bo'lganda yorug'likni tarqatuvchi zarralar sonlarining nisbati N_x/N_s ular konsentratsiyalarining c_x va c_s nisbatiga teng.

$$I_x/I_s = N_x/N_s = c_x/c_s.$$

Bundan

$$c_x = I_x \cdot c_s/I_x$$

c_s ni bilgan holda ravshanliklar nisbati I_x/I_s ni hisoblab, tahlil etiluvchi namunadagi aniqlanuvchi modda konsentratsiyasini hisoblash mumkin.

Nefelometriya mayin suspenziyalar, emulsiya, kolloid eritmalarni tahlil etishda qo'llanadi. Masalan, bariy sulfat suvli suspenziyasidagi sulfatlar, kumush xlorid suspenziyasidagi xloridlar nefelometrik usulda aniqlanadi. Suspenziyani barqarorlashtirish uchun unga ozroq jelatin qo'shiladi.

Nefelometrik usulda aniqlash xatoligi 2–5%.

Turbidimetrik (fototurbidimetrik) tahlil (turbidimetriya, fototurbidimetriya) yorug'likni tarqatuvchi muhitdan o'tgan yorug'lik oqimi ravshanligining pasayishini, shu muhitdagi yorug'likni tarqatuvchi zarralar konsentratsiyasiga bog'liqligiga asoslangan. Turbidimetrik o'lchashda yorug'likni tarqatuvchi muhitdan ravshanligi I_0 bo'lgan yorug'lik oqimi o'tkaziladi va shu yorug'lik oqimini yorug'likni tarqatuvchi muhitdan o'tgandan keyingi ravshanligi I o'lchanadi. Yorug'likni tarqatuvchi zarralar borligida (releyevcha tarqalish) $I < I_0$ bo'lib, quyidagi ifoda o'rinli:

$$S = lgI_0 / I = kcl = tl. \qquad (8.23)$$

Bu ifoda yorug'lik yutilishi asosiy qonuni ifodasiga o'xshash. 8.23-tenglikda S – optik zichlikka o'xshash kattalik, ba'zan loyqalik deb ataladi. k – nur tarqatuvchi zarra o'lchamiga, tushayotgan yorug'lik to'lqin uzunligiga muhitdagi zarralar va muhitning sindirish ko'rsatgichiga, bog'liq mutanosiblik koeffitsiyenti c – nur tarqatuvchi zarralar konsentratsiyasi l – yorug'lik tarqatayotgan qatlam qalinligi $t = k \cdot c$ – loyqalik koeffitsiyenti, ba'zan muhitning loyqaligi deb ataladi.

(8.23) tenglik Pele (8.21) formulasining bajarilishi, zarra o'lchami R unga tushayotgan yorug'lik to'lqin uzunligi λ dan kichik ($R \leq 0{,}1 \cdot \lambda$) bo'lishini taqozo etadi.

Loyqalik (S)ni o'lchash uchun oddiy fotoelektrokolorimetrlar yoki turbidimetr deb ataluvchi maxsus asbob ishlatiladi.

Bu usulning sezgirligi va aniqligi nefelometriyaga nisbatan kam. Turbidimetrik usulda konsentratsiyani aniqlash taqriban 5% ni tashkil etadi.

Nefelometriya kabi turbidimetriyani ham $BaSO_4$ suspenziyasidagi sulfatlar kumush xloridi suspenziyasi bo'yicha xloridlar va boshqa moddalarni darajalash chizmasidan foydalanib aniqlanadi.

8.5. VIII BOBGA OID MISOLLAR VA MASALALAR

8.5.1. Misollar

1) *Yutilishning molar koeffitsiyenti asosida solishtirma so'nish koeffitsiyentini hisoblash.*

Organik reagent aluminonni aluminiylik kompleksining suvli pH=4,5 eritmasidagi aluminiy Al^{3+} kationiga hisoblangan (λ=525 mm dagi) molar yutilish koeffitsiyenti ε 11000 $dm^3 \cdot mol^{-1} \cdot sm^{-1}$. Al^{3+} aluminiy kationiga hisoblangan solishtirma yutilish koeffitsiyenti E ni hisoblang.

Yechilishi. Molar va solishtirma yutilish koeffitsiyentlari o'zaro quyidagicha bog'langan

$$E=10/M$$

bunda M – yorug'lik yutilayotgan zarraning molar massasi, ayni holda Al^{3+} uchun -26,98 a.b chunki masala shartida barcha kompleksga emas balki aluminiy kationi uchun hisoblash so'ralgan.

Demak, yechilish:

$$E=10 \cdot 11000/26,9815=4077.$$

2) *Solishtirma so'ndirish koeffitsiyentidan molar so'ndirish koefitsentini hisoblash.* Kaliy dixromat $K_2Cr_2O_7$ sulfat kislotali suvdagi eritmasini λ=455 nm to'lqin uzunlikdagi solishtirma so'ndirish koeffitsiyenti $E \approx 61$. Shu eritmada kaliy dixromatning molar so'ndirish koeffitsiyenti ε ni hisoblang.

Yechilishi. Yuqorida bayon etilganiga muvofiq

$$\varepsilon = M \cdot E/10$$

bunda M=294,185 – kaliy dixromatning molar massasi. Binobarin ε=294,185·61/10=1795 $dm^3 mol^{-1} \cdot sm^{-1}$

3) *Yorug'likning so'ndirish molar koeffitsiyenti o'rtacha qiymatini hisoblash.* Kaliy permanganat $KMnO_4$ kislotali eritmasini λ=528 nm to'lqin uzunlikdagi keltirilgan konsentratsiyalardagi optik zichliklari asosida (l=1sm) so'ndirish molar koeffitsiyentining o'rtacha qiymatini hisoblang

c, mol/dm^3	$1\cdot10^{-4}$	$1{,}5\cdot10^{-4}$	$2{,}0\cdot10^{-4}$	$2{,}5\cdot10^{-4}$	$3\cdot10^{-4}$	$3{,}5\cdot10^{-4}$
A	0,24	0,36	0,48	0,60	0,72	0,84

Yechilishi. Yorug'lik yutilishining asosiy qonuniga binoan molar so'ndirish koeffitsiyentining o'rtacha qiymati (8.7) formula asosida hisoblanadi:

$$\bar{\varepsilon} = 1/n\cdot l\sum_i A_i/c_i.$$

Mazkur misolda n=6, l=1 sm c=1;2; ..6.
Binobarin

$$\bar{\varepsilon} = \frac{1}{6}\cdot 1\cdot 10^{-4}\left(\frac{0,24}{1}+\frac{0,36}{1,5}+\frac{0,48}{2,0}+\frac{0,60}{2,5}+\frac{0,75}{3,0}+\frac{0,84}{3,5}\right)=$$
$$= 2400\ \ dm^3\cdot mol^{-1}\cdot sm^{-1}.$$

4) *Solishtirma so'ndirish koeffitsiyentini hisoblash.*
Quyida keltirilgan konsentratsiya W va λ=282 nm da (l=1sm) o'lchangan optik zichlik (A) qiymatlari asosida salsolin gidroxlorid eritmasidagi solishtirma so'ndirish koeffitsiyenti o'rtacha qiymatini hisoblang. Ishonch ehtimolligi P=0,95 bo'lgan holda natijalarga statistik ishlov bering.

W, mkg/ml	10	20	30	40	50	60
A	0,135	0,270	0,405	0,539	0,676	0,811

Yechilishi. Yorug'likning yutilish asosiy qonunidan ma'lumki,

$$A = E\cdot W\cdot l$$

Solishtirma so'ndirish koeffitsiyenti

$$E=A/W\cdot l.$$

Mazkur tenglama uchun g/100 sm^3 da ifodalangan konsentratsiyani mkg/sm^3 da ifodalansa

$$W,\ g/100sm^3 = W\cdot mkg/sm^3\cdot 10^{-4}$$

$E=A/10^{-4}\cdot l\cdot w$, mkg/$sm^3$ W qiymatining o'rniga qo'ysak, (A) optik zichlik qiymatlari va tegishli konsentratsiya qiymatlarni qo'yib so'ndirishning solishtirma koeffitsiyentini barcha olti natija uchun hisoblaymiz 135; 135; 135; 134; 135,2; 135,2 va o'rtacha qiymatni topamiz:

$$E = (135 + 135 + 135 + 134{,}8 + 135{,}2 + 135{,}2)/6 = 135{,}03.$$

Solishtirma so'ndirish koeffitsiyenti natijalariga statistik ishlov berib (birinchi bo'limda bayon etilgandek) beshta yaqin natija uchun n=5, ishonch ehtimolligi P = 0,95 holda quyidagi jadvaldagi oxirgi natijalar topiladi.

E	135; 135; 135; 134,8; 135,2; 135,2
n	6
$\overline{E}$	135,03
s	0,001641
$\Delta\overline{E}$	0,17
$\overline{E}\pm\Delta\overline{E}$	135,03±0,17
$\overline{e}$	0,13%

5) ***Standart namuna asosida hisoblash.*** Metandrostenolon preparati uning bir tabletkasida 0,9–1,1 mg metandrostenolon bo'lishi deklorativ hujjatida yozilgan tabletkalaridan yanchib tayyorlangan kukun-

ning 0,2500 g tortimidan sulfat kislotali $V(X)$=25 ml eritma tayyorlanib, uning optik zichligi $A(X)$ o'lchanadi. Toza metandrostenoldan sulfat kislotali 0,0001 g/sm^3 konsentratsiyali standart eritmasining optik zichligi A(st) o'sha kyuvetaning o'zida parallel ravishda o'lchandi. O'lchangan optik zichliklar nisbati A(X)/A(st)=0,9980 bo'lsa, massasi 0,1000 g bo'lgan bitta tabletka tarkibidagi metandrostenolonning milligramm miqdorini hisoblang. Metondrostenolonning hisoblangan qiymati preparat hujjatidagi deklorativ miqdoriga javob beradimi?

Yechilishi. Yorug'lik yutilishining asosiy qonuniga binoan standart eritma uchun

$$A(X) = \varepsilon \cdot c(X) l, \quad A(st) = \varepsilon \cdot s(st) \cdot l$$

bunda $c(X)$ va $c(st)$ mos ravishda tekshiriluvchi va standart eritma konsentratsiyalari.

Bu tenglamalarning chap va o'ng tomonlarini bir biriga bo'lib

$$\frac{A(X)}{A(st)} = \frac{c(X)}{c(st)} \quad va \quad \frac{c(X) = A(X) \cdot c(st)}{A(st)}.$$

Standart eritmaning molar konsentratsiyasi quyidagiga teng:

$$c(st)=0,0001 \cdot 10^3/M(X)=0,1/M(X) \text{ mol/dm}^3,$$

bunda M(X) metandrostenolonning molar massasi. Hajmi V(X)=25 sm^3=0,025 dm^3 bo'lgan dastlabki eritmadagi metandrostenolon massasi m(X) ni hisoblaymiz:

$$m(X)=c(X) \cdot M(X) \cdot V(X)$$

$$m(X) = \frac{A(X)}{A(st)} \cdot \left(\frac{0,1}{M(X)} \right) \cdot M(X) \cdot 0,025 = 0,025 \frac{A(X)}{A(st)}.$$

Endi metandrostenolonning bitta tabletkasidagi massasi m ni hisoblaymiz. Yanchilgan tabletkalar soni n:

$$n=0,2500:0,1000=2,5.$$

Binobarin

$$m = \frac{m(X)}{n} = \left(\frac{0,0025}{2,5}\right)\cdot\left(\frac{A(X)}{A(st)}\right) = 0,0025\cdot\frac{0,9980}{2,5} = 0,000998g \approx 1mg.$$

Metandrostenolonning bir tabletkasida topilgan ≈1 mg miqdori deklaratsiya hujjatlarida ko'rsatilgan qiymatga mos.

6) *Solishtirma so'ndirishning koeffitsiyenti asosida bajariladigan hisoblar.* Bitta tabletkada 0,0009–0,0011 g prednizon borligi deklorativ hujjatda keltirilgan tabletkalarni yanchib tayyorlangan kukundan olingan m=0,0600 g tortim $V(X)$=100 sm^3 spirtda eritilib, eritmaning $A(X)$ optik zichligi, spektrofotometrning λ=239 nm to'lqin uzunligida, 1 sm qalinlikdagi kyuvetada o'lchandi va $A(X)$=0,520 ekanligi aniqlandi.

Prednizonning spitrli eritmasining λ=239 nm dagi so'ndirish solishtirma koeffitsenti E=432 bitta tabletkasining massasi g=0,0500 g ekanligi ma'lum bo'lsa, tabletkadagi prednizon massasi (X) deklarativ hujjatlarga mos keladimi?

Yechilishi. Bitta tabletka tarkibidagi prednizon massasi (X):

$$x = m(X)/n = m(X)g/m = m(X)\cdot 0,0500/0,0600$$

bunda m(X) – olingan tortim m=0,0600 g kukundagi prednizon massasi; $n = m/g$ – tortimdagi yanchilgan tabletkalar soni $m(X)$ – hisoblash kerak.

Yorug'lik yutilishining asosiy qonunida

$$A = E\cdot W\cdot Z.$$

Bundan: W=A/l·E=0,520/1·432=1,2·10^{-3} g/100 sm^3=1,2 mg/100 sm^3 eritmada.

Tahlil uchun $V(X)$=100 sm^3 eritma olingan binobarin tahlil etiluvchi eritmada $m(X)$=1,2·10^{-3} g prednizon bo'lgan.

Bitta tabletkadagi prednizon massasi (X) ni hisoblasak,

$$x = 1,2\cdot 10^{-3}\cdot 0,0500/0,0600 = 1\cdot 10^{-3}\,g \approx 1\ mg.$$

Bitta tabletkadagi prednizonning massasi deklorativ hujjatda ko'rsatilgan miqdoriga mos keladi.

7) *So'ndirishni molar koeffitsiyentidan foydalanib bajariladigan hisoblar.*

Retinolatsetat preparatining m=0,0300 g tortimi absolut (suvsiz) etanolda eritib V(X)=100 ml tahlil etiluvchi dastlabki eritma tayyorlanadi. Shu eritmani 1 sm^3 hajmga 99 sm^3 absolutlangan etalon qo'shib, 100 sm^3 tekshiriluvchi eritma tayyorlanadi. Tayyorlangan eritmani l=1sm qalinlikdagi kyuvetada λ=326 nm da o'lchangan optik zichligi A(X)=0,456.

Retinol atsetat $C_{22}H_{32}O_2$ λ=326 nm dagi so'ndirish molar koeffitsiyenti ε=50900 $dm^3 \cdot mol^{-1} \cdot sm^{-1}$ bo'lsa, 1 g preparat tarkibidagi retinolatsetat foiz miqdorini hisoblang.

Yechilishi. 1 g preparat tarkibidagi retinol atsetatning foiz miqdori (x).

$$x = m(X) \cdot \frac{100\%}{\quad}$$

bunda $m(X)$ dastlabki eritmadagi, ya'ni m=0,0300 preparat tortimidagi retinol atsetatning massasi $m(X)$

$$m(X) = c(X)M(X)v(X)$$

bunda $c(X)$ tahlil uchun tayyorlangan dastlabki eritmadagi retinol atsetatning mol/dm^3, $M(X)$=328,50 retinolatsetatning molar massasi $V(X)$=100 sm^3=0,1 dm^3 tahlil uchun tayyorlangan dastlabki eritmaning hajmi.

$c(X)$ ni hisoblashdan avval, o'lchash uchun suyultirib tayyorlangan eritma konsentratsiyasini hisoblaymiz. Yorug'likning yutilish asosiy qonuni $A=\varepsilon \cdot s \cdot l$ ga ko'ra (c):

$$c=A/\varepsilon l=0,456/50900 \cdot 1=8,9 \cdot 10^{-6} \text{ mol/dm}^3.$$

Dastlab tayyorlangan eritmaning konsentratsiyasi optik zichlikni

o'lchash uchun syultirib tayyorlangan eritma konsentratsiyasidan 100 marta kata

$$c(X)=100c=100\cdot 8{,}9\cdot 10^{-6}=8{,}910^{-4}\ \text{mol/dm}^3.$$

Endi *mx* ni hisoblaymiz, $m(X)=8{,}9\cdot 10^{-4}\cdot 328{,}50\cdot 0{,}1=0{,}0292$ g.

1 g preparatdagi retinolni foiz miqdori *x*:

$$x=\frac{0{,}0292\cdot 100}{0{,}0300}=97{,}3\%.$$

8. *Darajalash chizmasi asosida bajariladigan hisoblar.*

Tarkibida nikelni dimetilglioksim bilan hosil qilgan rangli kopmleksini V(X)=100 sm^3 hajmli eritmasidan namuna olib l=1 sm^3 kyuvetada spektrofotometrni λ=470 nm to'lqin uzunligida o'lchangan optik zichligi A(X)=0,655ga teng.

Nikelning mazkur kompleksi eritmasidan beshta aniq konsentratsiyali etalon eritmalar tayyorlanib, ularning optik zichligi o'sha kyuvetada bir xil to'lqin uzunlikda o'lchandi.

c, mkg/sm^3	0,8	1,6	2,4	3,2	4,0
A	0,182	0,346	0,546	0,728	0,910

Etalon eritmalardan olingan natijalar asosida darajalash chizmasi chizilsin. Darajalash chizmasidan foydalanib tahlil etiluvchi eritma konsentratsiyasi c(X) va undagi nikel massasi *m(X)* hisoblansin.

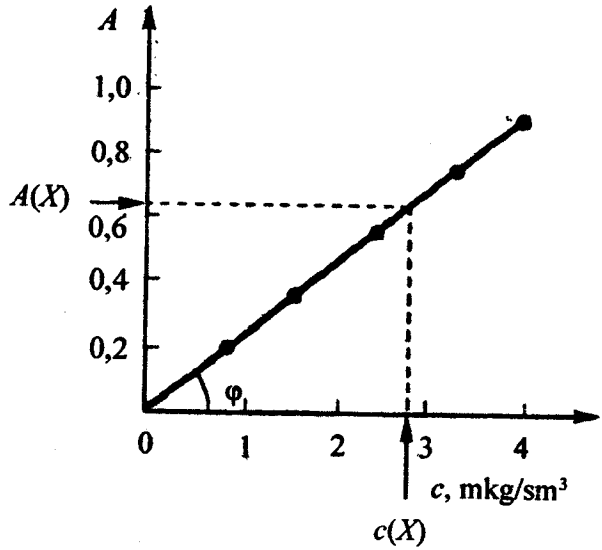
Yechilishi. Etalon eritmalardan olingan natijalarni optik zichlik *A* – ordinata, konsentratsiyadan *c*, mkg/sm^3 (absissa) bog'liqlik grafigi chiziladi.

a) *Birinchi usul.* Chizilgan grafikdan *A(X)*=0,655 optik zichlik *A(X)*ga tegishli *c(X)* konsentratsiya 8.27-tasvirda ko'rsatilgandek bevosita topiladi. $m(X)=c(X)V(X)=290\cdot 100=290$ mkg.

b) *Ikinchi usul. A* va *c* o'rtasidagi bog'lanish to'g'ri chiziqli ko'rinishda bo'lgani sababli $A=k\cdot c$ va $c=A/k$ bunda $k=\lg\varphi$ chiziqli bog'lanish qiyalik burchagining tangensi. Ordinata o'qidan A=0,6 tanlasak 8.27-rasmda unga tegishli c=2,66.

Unda: $k=\text{tg}\varphi=0,6/2,66=0,2256$.
Binobarin: $c=A/k$ ga ko'ra $0,655/0,2256=290$ mkg/sm^3.

$$m(X)=c(X)V(X)=2,90\cdot 100=290 \text{ mkg.}$$



8.27- rasm. **Nikel dimetilligli oksimat eritmasi optik zichligini (l=1sm) eritma konsentratsiyasiga bog'langan darajadlash chizmasi.**

9. ***Optik zichlikning additivlik qonuni asosida hisoblashlar.***

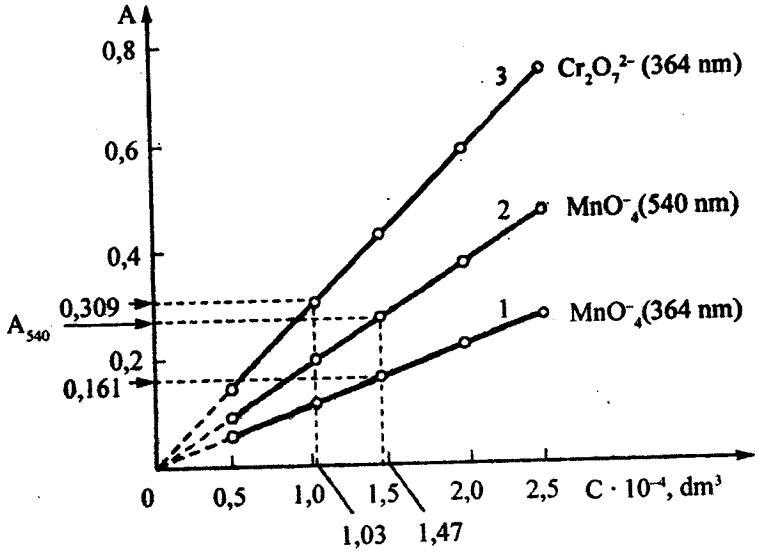
V(X)=100 cm^3 tahlil etiluvchi eritmaning tarkibida permanganat MnO_4^- va dixromat $Cr_2O^{2-}_7$ ionlari mavjud. Shu eritma fotoelektrokolorimetrni 364 va 540 nm to'lqin uzunlikda o'lchangan optik zichliklar $A_{364}=0,470$ va $A_{540}=0,280$.

Avval har bir ion uchun alohida $0,5\cdot 10^{-4}$–$2,5\cdot 10^{-4}$ mol/dm^3 konsentratsiyalar oralig'ida optik zichliklarni o'zgarishining darajalash chizmasi (8.21-rasm) chizib olindi.

Permanganat va dixromat ionlari etalon eritmalarini tajriba o'tkaziladigin sharoit, bir xil kyuveta va nur suzgichlarda o'lchangan optik zichliklaridan hisoblangan so'ndirishning o'rtacha molar koeffitsiyentlari:

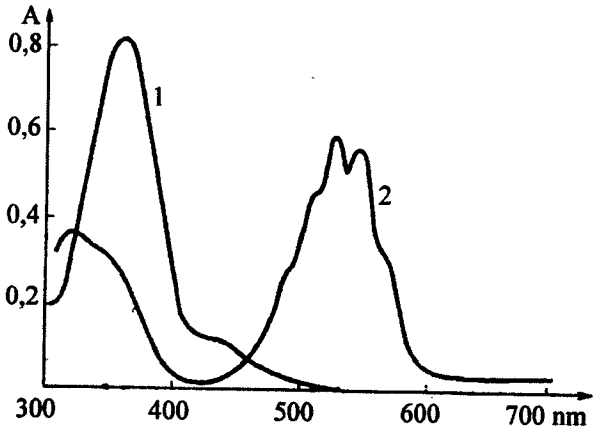
$$\bar{\varepsilon}\,(Cr_2O^{2-}_7)_{364}=3000;\ \bar{\varepsilon}\,(MnO_4)_{364}=1100;\ \bar{\varepsilon}\,(MnO_1^-)_{540}=$$
$$=1900\ dm^3\cdot mol^{-1}\cdot sm^{-1}$$

Tajribani o'tkazish sharoiti (konsentratsiya, muhitni pH qiymatining o'zgarishi, begona moddalar aralashganda so'ndirishni o'rtacha molar koeffitsiyenti, keltirilgan qiymatdan butunlay o'zgarib ketadi.



8.28-rasm. **Turli to'lqin uzinliklarida permanganat (1, 2) ioni eritmasi va dixromat (3) ioni eritmalari optik zichliklarining eritma konsentratsiyasidan o'zgarishi. Optik zichliklar fotoelektrokolorimetrning 364 mm yoki 540 mm lik nurlarini maksimal o'tkazadigan nur suzgichlarda o'lchangan turli to'lqin uzunliklarda permanganat(1, 2) ioni eritmasi va dixromat (3) ionli eritmalari optik zichliklarini eritma konsentratsiyasidan o'zgarishi. Optik zichliklar fotoelektrokolorimetrni 364 nm yoki 540 nm (l = 1 sm) to'lqin uzunlikdagi yorug'likni maksimal o'tkazadigan nur suzgichlarda o'lchangan.**

8.29-rasmda kaliy dixromat va kaliy permanganat suvdagi eritmalarining yutilish spektrlari keltirilgan.



8.29-rasm. **Kaliy dixromat va permanganatlar suvdagi eritmalarini 300–700 nm oralig'ida (l = 1 sm) kyuvetda yozilgan yutilish spektrlari:** 1) $K_2Cr_2O_7$suvdagi $2{,}410^{-4}$ mol/dm³ eritmasi; 2) $KMnO_4$ ning suvdagi $2{,}410^{-4}$ mol/dm³ konsentratsiyali eritmasi.

Fotoelektrokolorimetrik o'lchashlar asosida tahlil etilgan ertimadagi permanganat ion c(MnO^-_4) va c($Cr_2O^-_7$) ion m(Mn) hamda xrom m(Cr) massalarini hisoblash kerak.

Yechilishi. Permanganat ionining spektrida λ=528 nm murakkab maksimumi bo'lib, dixromat ion mazkur to'lqin uzunlikdagi yorug'likni deyarli yutmaydi.

Dixromat ionining yutilish maksimumi λ=350 nm da 350 nm to'lqin uzunlikdagi nurlarning permanganat eritmasi ham yutadi. Shunday qilib, 350 nm dagi yorug'lik yutilish miqdori aralashmadagi dixromat va permanganat ionlari yorug'likning yutish miqdorlari yig'indisiga teng bo'ladi.

Fotokolorimetrdagi o'lchovlar monoxromatik yorug'likda emas, spektrni tor sohasidagi, ammo monoxromatik bo'lmagan nursuzgichdan o'tgan polixromatik nurda o'lchanadi.

Ayni misolda o'lchovlar 540 va 364 nm to'lqin uzunlikdagi yorug'likni to'lqin o'tkazadigan nursuzgichlarda o'tkazilgan bo'lib, ular permanganat va dixromat eritmasining yutilish maksimumlariga mos.

a) *Hisob usuli.* Optik zichlikning additivlik qonuniga muvofiq (8.6) o'zgarmas λ=const uchun ikkita tenglama yozish mumkin:

$$A_{540} = \bar{\varepsilon}\,(MnO_4^-)_{540}\, c(MnO_4^-)l$$
$$A_{364} = \bar{\varepsilon}\,(MnO_4^-)_{364} \cdot c\,(MnO_4^-)l + \bar{\varepsilon}\,(Cr_2O_7^{2-})_{364} \cdot c(Cr_2O_7^{2-})l.$$

Bunda A_{540} va A_{364} tahlil etiluvchi eritmani mos ravishda 540 va 364 nm dagi optik zichliklari.

Birinchi tenglamadan permanganat ioni konsentratsiyasini hisoblasak:

$$c(MnO_4^-) = \frac{A_{540}}{\bar{\varepsilon}(MnO_4^-)_{540} \cdot l}.$$

Ikkinchi tenglamadan dixromat ionlarining konsentratsiyasini hisoblasak:

$$c(Cr_2O_7) = \frac{A_{540} - \bar{\varepsilon}(MnO_4^-) \cdot l}{\bar{\varepsilon}(Cr_2O_7^{2-})_{364} \cdot l} = \frac{A_{364}\bar{\varepsilon}(MnO_4^-)_{540} - A_{560}\bar{\varepsilon}(MnO_4^-)_{364}}{\bar{\varepsilon}(Cr_2O_7^{2-})_{364} \cdot \bar{\varepsilon}(MnO_4^-)_{540} \cdot l}.$$

Konsentratsiyani hisoblash tenglamalariga optik zichlikning o'lchangan qiymatlari va so'ndirish molar koeffitsiyenti o'rtacha qiymatini qo'yib $c(MnO_4^-)=1{,}47\cdot10^{-4}$ mol/dm^3; $c(Cr_2O_7^{2-}) = 1{,}03\cdot10^{-4}$ mol/dm^3; $c(MnO_4^-)$ va $c(Cr_2O_7^{2-})$ qiymatlarini topamiz.

Marganesning molar konsentratsiyasi, permanganat molar konsentratsiyasiga teng. Xromning molar konsentratsiyasi esa dixromat ioni konsentratsiyasidan ikki marta ko'p bo'lgani uchun, tahlil etiluvchi eritmadagi marganes m(Mn) va xrom m(Cr) massalari quyidagiga teng:

$m(Mn)=c(MnO_4^-)\cdot M(Mn)V(X)=1{,}47\cdot10^{-4}\cdot54{,}908\cdot0{,}1=8{,}076\cdot10^{-4}{}_2$

$m(Cr)=2c(Cr_2O_7^{-2})M(Cr)V(X)=2\cdot1{,}03\cdot10^{-4}\cdot51{,}996\cdot0{,}1=1{,}07\cdot10^{-3}$gr

bunda M(Mn)=54,91 va MCr=51,999 marganes va xromning molar massalari.

b) *Chizma usul.* 540 nm to'lqin uzunlikdagi nur faqat permanganat ioniga yutiladi. 8.28-rasmdagi 2-grafikdan ana shu to'lqin uzunlikda A_{540}=0,280 qiymatiga tegishli konsentratsiyani topamiz:

$c(MnO_4^-)=1,47\cdot10^{-4}$ mol/dm^3

1- chizmadan $1,4710^{-4}$ mol/dm^3 konsentratsiyali eritmasini λ=364 nm to'lqin uzunligida optik zichligi $A_{364}(MnO_4^-)$=0,161 ekanligini topamiz. Topilgan $A_{364}(MnO_4^-)$ =0,161 qiymatni masala shartidagi tajribada aniqlangan A_{364}=0,470 dan ayirib dixromat ionini aralashmadagi 364 nm to'lqin uzunlikdagi optik zichligi $A_{364}(Cr_2O_7^{-2})$=0,309 ni topamiz. $A_{364}(CrO_7^{2-})=A_{364}-A_{364}(MnO_4)$=0,470-0,161=0,309.

3-chizmadan dixromat ionini A_{364}=0,309ga tegishli konsentratsiyasini $C(Cr_2O_7^{-2})=1,03\cdot10^{-4}$ mol/dm^3 topamiz.

10. *Differensial fotometriya usulida olingan natijalar asosida bajariladigan hisoblar.*

Permanganat ioni bo'lgan sulfat kislota muhitda 50 ml suvli eritmadagi marganes miqdorini differensial fotometriya usulida aniqlash uchun, konsentratsiyasi 0,020 dan 0,040 mg/sm^3 gacha bo'lgan 6 ta etalon eritma tayyorlandi. Tayyorlangan etalon eritmalarni 528 nm to'lqin uzunlikda, qalinligi l=0,5 sm bo'lgan kyuvetada, konsentratsiyasi c_1=0,020 bo'lgan solishtirma eritmaga nisbatan o'lchanganda quyidagi natijalar olindi.

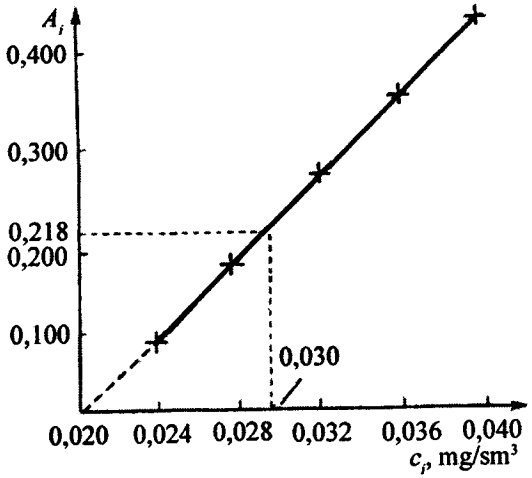
Marganes miqdori c_i, mg/sm^3	c_i-c_1 mg/sm^3	A_i
c_1=0,020	–	–
c_2=0,024	0,004	0,087
c_3=0,028	0,008	0,175
c_4=0,032	0,012	0,262
c_5=0,036	0,016	0,349
c_6=0,040	0,020	0,437

Ayni shu kyuvetada va o'sha to'lqin uzunlikda tahlil etiluvchi eritmaning optik zichligi $A(X)$ birinchi etalon eritmaga nisbatan o'lchanganda $A(X)$=0,218 ekanligi aniqlandi.

Tahlil etiluvchi eritmadagi marganes konsentratsiyasi $c(X)$ mg/sm^3 da va uning eritmadagi massasi mg aniqlansin.

Yechilishi. a) *Chizma usul.* Berilgan natijalar asosida A_i–c_i koordinatlarda darajalash chizmasi chiziladi. Bu chizma (8.30-rasm)

to‘g‘ri chiziq ko‘rinishida. Ana shu grafikning ordinata o‘qidan $A(X)$=0,218 nuqtaga mos ravishda $c(X)$=0,030 mg/sm^3.



8.30-rasm. **Differensial spektrofotometriya usulida marganesni aniqlash uchun darajalash chizmasi:**

A_i – nisbiy optik zichlik, C_i – eritmadagi marganes miqdori, mg/sm^3.

Tahlil etiluvchi eritmaning 50 sm^3 hajmdagi marganesning massasi m(Mn):

$$m(Mn)=0,03\cdot 50=1,5 \text{ mg}.$$

b) Hisoblash usuli. Yorug‘lik yutilishi asosiy qonuniga muvofiq

$$A_i=A_i^0-A_1^0=E\cdot c_i\cdot l-Ec_1\cdot l=E\cdot l(c_i-c_1)$$

bunda A_i^0 va A_1^0 mos ravishda i- va 1-etalon eritmalarning tarkibida marganes bo‘lmagan solishtirma eritmaga nisbatan o‘lchangan optik zichliklar, E – marganesning, konsentratsiyasi 1 mg/dm^3 bo‘lgan permanganat eritmasini 528 nm to‘lqin uzunlikdagi sm$^3\cdot$mg$^{-1}\cdot$sm^{-1} birlikda hisoblangan so‘ndirish koeffitsiyenti.

Oxirgi tenglikni quyidagicha ifodalaymiz:

$$c_i = A_i/E + c_i = F_i A_i + c_i,$$

bunda $F_i = 1/El$ – qayta hisoblash omili (analitik omil) va u quyidagicha hisoblanadi:

$$F_i = (c_i - c_i)/A_1 \text{ mg/sm}^3.$$

Yuqorida keltirilgan natijalar asosida

$F_2 = 0{,}004/0{,}087 = 0{,}0460$, $F_3 = 0{,}008/0{,}175 = 0{,}0457$,
$F_4 = 0{,}012/0{,}262 = 0{,}0458$, $F_5 = 0{,}016/0{,}349 = 0{,}0458$.
$F_6 = 0{,}020/0{,}437 = 0{,}0458$,

O'rtacha qiymat $\overline{F} = 0{,}0458$ mg/sm^3 binobirin

$$c_i = 0{,}0458 \cdot A_i + 0{,}020,$$
$$c(X) = c(Mn) = 0{,}0458 \cdot 0{,}218 + 0{,}020 = 0{,}030 \text{ mg/sm}^3.$$

Bu natija grafik usulda topilgan natijaning aynan o'zi.

11. *Fotometrik usullarda aniqlanishi mumkin bo'lgan minimal konsentratsiyani hisoblash.* Retinal atsetat dori peparatining spirtli eritmasi $\lambda = 326$ nm to'lqin uzunlikdagi molar so'ndirish koeffitsiyenti $\varepsilon = 50900$ dm$^3 \cdot$mol$^{-1} \cdot$sm^{-1}.

Retinal atsetatning spirtli eritmasidagi fotometrik usulda aniqlanishi mumkin bo'lgan minimal va me'yoriy konsentratsiyasini mol/dm^3 va g/sm^3 birliklarda hisoblang. Kyuveta qalinligi $l = 1$sm. Yorug'likning saqlash asosiy qonuni bajariladi. Retinal atsetati molar massasi $C_{22}H_{32}O_2 \approx 328{,}50$.

Yechilishi. 1) C_{min} minimal konsentratsiya o'lchanishi mumkin bo'lgan minimal optik zichlik $A_{min} = 0{,}01$ va so'ndirish molar koeffitsiyentidan hisoblanadi:

$$c_{min} = A_{min}/\varepsilon \cdot l = 0{,}01/5090 \cdot 1 = 1{,}96 \cdot 10^{-7}\ \text{mol/dm}^3.$$

Minimal konsentratsiya g/sm³ birlikda:

$$c_{min}\text{g/sm}^3=(c_{min}\cdot\text{mol/dm}^3)\cdot M\cdot 10^{-3}=1{,}96\cdot 10^{-7}\cdot 328{,}50\cdot 10^{-3}=6{,}44\cdot 10^{-8}\text{g/sm}^3,$$

2) Fotometrik o'lchovlar nisbiy sistematik xatoning eng kichik qiymatini optik zichlikning A=0,434 qiymatida hisoblanadi. Shundan kelib chiqqan holda ayni holda me'yoriy konsentratsiya c_{mol/dm^3}

$$c_{mol/dm^3} = A/\varepsilon \cdot l = 0{,}434/50900 \cdot 1 = 8{,}93 \cdot 10^{-6}\ \text{mol/dm}^3.$$

g/sm³ birlikdagi me'yoriy konsentratsiya

$$c_{min},\ \text{g/sm}^3=(c,\ \text{mol/dm}^3)\cdot M\cdot 10^{-3}=8{,}53\cdot 10^{-6}\cdot 328{,}50\cdot 10^{-3}=2{,}8\cdot 10^{-6}\ \text{g/sm}^3.$$

12. ***Fotometrik tahlil natijalarini hisoblash.*** Tahlil etiluvchi riboflavin (B_2-darmondori) suvdagi 100 sm³ eritmasi tarkibidagi riboflavinni fluorimetrik usulda aniqlash uchun turli *c* konsentratsiyali 10 ta etalon eritma tayyorlanadi. Riboflavin eritmasining yutilish spektrida yutilish maksimumi 450 nm, fluoressensiya spektrining maksimumi 535 nm. Tayyorlangan etalon eritmalar fluoressensiya ravshanligi (nisbiy birlikda) o'lchanib, quyidagi natija aniqlanadi.

c, mkg/sm³	I	c, mkg/sm³	I	c, mkg/sm³	I
0,40	90	0,24	54	0,08	18
0,36	81	0,20	45	0,04	9
0,32	72	0,16	36	–	–
0,28	63	0,12	27	–	–

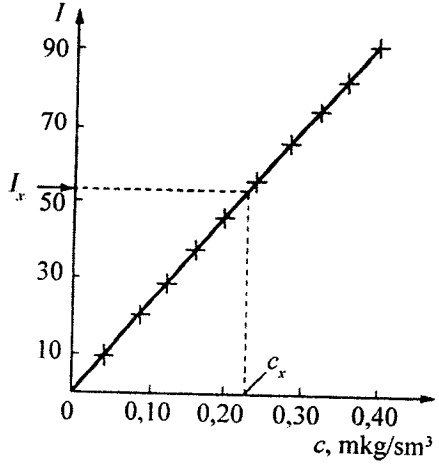
Aynan xuddi shunday sharoitda tahlil etiluvchi eritma fluoressensiya ravshanligi, I_x=52.

Tahlil etiluvchi eritmadagi riboflavin miqdorini C_x (mkg/sm^3) birlikda va massasini darajalash chizmasi va bitta standartli usulda aniqlang.

Yechilishi. a) *Darajalash chizma usuli.* Etalon eritmalar natijalari asosida darajalash chizmasi absissaga riboflavinning eritmadagi (mkg/sm^3) konsentratsiyasi, ordinataga o'lchov asbobning nisbiy birligidagi fluoressensiya ravshanligi qo'yib chiziladi.

Darajalash chizmasi 8.31-rasmda tasvirlangan. (8.15) formula asosida X ni hisoblaymiz.

Chizilgan 8.31- darajalash chizmasidan foydalanib I_x=52 ga c_x=0,23 mkg/sm^3 to'g'ri kelishini topamiz.



8.31-rasm. **Eritmadagi riboflavin miqdorini fluorimetrik usulda aniqlash grafigi *c*-eritmadagi riboflavin miqdori *I*-fluoressensiya ravshanligi.**

b) *Bitta standartlik usul.* Etalon eritmalardan ravshanligi aniqlanuvchi eritmaga eng yaqin I=54 va unda riboflovin miqdori c=0,24 mkg/sm^3. Ana shu eritmani standart sifatida qabul qilamiz. Shunda

$$I=k\cdot c \; I_x=k\cdot c_x$$

Bundan

$$c_x = I_x \cdot c/I = 52 \cdot 0{,}24/54 = 0{,}23 \text{ mkg/sm}^3.$$

Tahlil etilgan eritmadagi riboflovin massasi m=100 c_x=100·0,23= = 23 mkg

13. ***Eritmadagi modda miqdorining refraktometrik usul natijalari asosida hisoblash.*** Konsentratsiyasi X_1=2,40% va X_2=4,00% kalsiy xloridning suvdagi ikki etalon eritmasining sindirish ko'rsatgichlari n_1=1,3360 va n_2=1,3380 noma'lum X konsentratsiyali kalsiy xlorid tahlil etiluvchi eritmasining sindirish ko'rsatgichi n=1,3370. O'rganilgan konsentratsiyalar orasida n va X orasida bog'lanish to'g'ri chiziqli ekanligi aniqlangan.

Tahlil etilgan eritmadagi kalsiy xlorid miqdorini quyidagi ikki holat uchun aniqlang.

a) Erituvchi toza suvning nur sindirish ko'rsatgichi n_0=1,3330.

b) Toza suvning nur sindirish ko'rsatgichi noma'lum.

Yechilish: a) (8.16) formula asosida F omilni hisoblaymiz:

$$F = (n_2 - n_1)/(x_2 - x_1) = (1{,}3380 - 1{,}3360)/(4{,}00 - 2{,}4) = 0{,}00125.$$

(8.15) formula asosida X ni hisoblaymiz:

$$X = (n - n_0)/F = (1{,}3370 - 1{,}3330)/0{,}00125 = 3{,}20\%.$$

b) Modomiki n_1 va n_2 oralig'ida n ni X ga to'g'ri chiziqli bog'lanishi kuzatilgan ekan X chiziqni interpolyatsiya qilish usulidan foydalanish mumkin

$$X = X_1 + (X_2 - X_1)\cdot(n - n_1)/n_2 - n_1 =$$
$$= 2{,}40 + (4{,}00 - 2{,}40)(1{,}3370 - 1{,}3360)/(1{,}3380 - 1{,}3360) = 3{,}20\%.$$

Hisobning bunday usuli, refraktometrik jadvallar natijalaridan foydalanib bajariladi.

8.5.2. Masalalar

1. Eritmaning muayyan to'lqin uzunlikdagi optik zichligi A=0,562. Shu eritma yorug'lik o'tkazuvanligini T foizda hisoblang.

Javobi: 24,41%.

2. Eritmaning muayyan to'lqin uzunlikdagi nur o'kazuvchanligi T=50,85%. Eritmaning optik zichligi hisoblansin.

Javobi: 0,294.

3. Quyidagi jadvalda ba'zi metall kationlarining organik reagentlar bilan hosil qilgan komplekslarini tegishli maksimal yutiladigan to'lqin uzunliklarda so'ndirishning molar koeffitsiyentlarini (metall kationiga nisbatan) va so'ndirishning solishtirma koeffitsiyentini hisoblang.

Kationlar	Organik reagent	λ_{maks}, nm	ε, $dm^3 \cdot mol^{-1} \cdot sm^{-1}$
Ag^+	Ditizon	462	30500
Co^{2+}	1-nitrozo-2-naftol	317	26500
Cu^{2+}	Oksixinolin	410	5200
Fe^{2+}	1:10 fenantrolin	508	11100
Fe^{3+}	Oksixinolin	470	5800
N_1^{2+}	Dimetilglioksim	445	15000

Javobi: 2828; 4497; 818; 1988; 1039; 2556.

4. Eritmadagi ionlarni quyida keltirilgan yorug'likni so'ndirish solishtirma koeffitsiyentlari asosida so'ndirishning molar koeffitsiyentlarini hisoblang.

Ion	λ_{max}, nm	E, $(g/100\ sm^3)^{-1} \cdot sm^{-1}$
CrO_4^{2-}	373	121
MnO_4^-	528	202
$[AuBr_4]^-$	330	93

Javobi: 1400; 2400; 4800 $dm^3 \cdot mol^{-1} \cdot sm^{-1}$.

5. Dixromat $Cr_2O_7^{2-}$ anionining suvdagi kislotali eritmasi uchun quyida keltirilgan molar konsentratsiya (c) va optik zichlik (*A*) qiymatlaridan o'rtacha molar $\bar{\varepsilon}$ va o'rtacha solishtirma $\overline{E}$ so'ndirish koeffitsiyentini hisoblang. Maksimal yutilgan nur λ=350 nm, kyuveta qalinligi 1 sm. Hisob natijalarini, 0,95 ehtimollik, ishonch chegarasi bilan ifodalang.

$c \cdot 10^4$, mol/dm^3	1,5	2	2,5	3	3,5	4
A	0,225	0,298	0,378	0,447	0,527	0,598

Javobi: $\bar{\varepsilon} = 1498{,}8 \pm 9{,}3\ dm^3 \cdot mol^{-1} \cdot sm^{-1}$; $\bar{\varepsilon} = 69{,}4 \pm 0{,}4$.

6. Permanganat ionini kislotali sharoitdagi eritmada λ=528 nmda solishtirma so'ndirish koeffitsiyenti *E*=202. O'sha eritmadagi va to'lqin uzunlikdagi kaliy permanganatning nurni so'ndirish solishtirma va molar koeffitsiyentlarini hisoblang.

Javobi: $E = 1{,}52$; $\bar{\varepsilon} = 2400\ dm^3 \cdot mol^{-1} \cdot sm^{-1}$.

7. Inyeksiya uchun tayyorlangan suyuq preparat platifilin gidrotartarat eritmasini 1sm^3 hajmdagi platifilin gidrotartarat 50 sm^3 xloroform bilan ekstraksiyalab xloraformli ekstraktning optik zichligi *A(X)* o'lchanadi. O'sha kyuvetada va o'sha to'lqin uzunlikda platifilin gidrotartarat standart eritmasi 50 marta suyultirilgan eritmasi A(st) o'lchandi. A(X) va A(st) optik zichliklar nisbati A(X)/A(st)=0,995. Agar standart namuna 1 sm^3 da 0,0020 g platifilin gidrotartarat bo'lsa 1 sm^3 suyuq preparat tarkibidagi platifilin gidrotartarat milligramm miqdorini hisoblang.

Javobi: 2 mg.

8. Deklarativ hujjatga muvofiq preparat tarkibida 97,0% kortizon atsetat bo'lishi lozim. Preparat tarkibidagi kartizon atsetatning haqiqiy miqdorini aniqlash uchun preparatning spirtdagi 0,001% li eritmasini tayyorlab, spektrofotometrning λ=238 nm to'lqin uzunligida *A(X)* optik zichligi o'lchandi. O'sha kyuveta va to'lqin uzunlikda kortizon atsetati spirtdagi aniq 0,001% li standart eritmasining optik zichligi o'lchandi. Agar optik zichliklar nisbati A(st)/A(X)=1,015 bo'lsa, kotrizon atsetatining preparatdagi massa ulushini hisoblang.

Javobi: 98,5%.

9. Inyeksiya uchun ishlab chiqarilgan B_{12}-darmondorisi (sianko-balamin) eritmasini deklorativ hujjatda ko'rsatilgan konsentratsiyasi 0,18 dan 0,22 mg/sm^3 oralig'ida bo'lishi ko'rsatilgan. Tahlilda inyeksiya uchun ishlatiladigan B_{12} darmondorisining 1 sm^3 hajmiga 9 sm^3 suv qo'shib, hosil bo'lgan eritmani 1 sm lik kyuvetada λ=361 nm dagi optik zichligi *A(x)*=0,393 o'lchandi. Tahlil uchun olingan dastlabki inyeksion eritmaning solishtirma so'ndirish koeffitsiyenti E=207 uning tarkibidagi B_{12} darmondorisi, konsentratsiyasining mg/ sm^3 birlikda hisoblang. B_{12} darmondorisining topilgan tarkibi uning hujjatidagi chegaraviy qiymatlar orasiga mos keladimi?

Javobi: 0,19 mg/sm^3. B_{12} vitaminning (darmondori) topilgan miqdori uning deklorativ hujjatida belgilangan miqdorlar chegarasining ichida.

10. Preparat tabletkasidagi levomitsetin miqdorini aniqlash uchun (preparatning deklorativ hujjatiga ko'ra bitta tabletkada 0,095–0,105 g levomitsetin bo'lmog'i kerak) 0,0120 g tabletka kukunining 1000 sm^3 suvdagi eritmasi tayyorlandi. Tayyorlangan eritmaning qalinligi 1 sm kyuvetada, λ=270 nm to'lqin uzunligida optik zichligi A(X) o'lchanganda, uning qiymati *A(X)*=0,12 ekanligi aniqlandi. Levomitsetinning nur so'ndirish solishtirma koeffitsiyenti *E*=298, bir dona tabletkaning massasi 0,300 g ekanligini bilgan holda bitta tabletka tarkibidagi levomitsetin massasini hisoblang. Hisoblangan qiymat deklorativ hujjatdagi oralig'iga mos keladimi?

Javobi: Bitta tabletkadagi levomitsetin massasi 0,101 g deklorativ hujjatdagi qiymatlarga mos.

11. Preparat tabletkasidagi metiltestosteron miqdorini aniqlash uchun (deklorativ hujjatiga muvofiq bitta tabletkada 0,0045–0,0055 g metiltestosteron bo'lmog'i kerak) preparatning *m*=0,0500 g namuna V(X)=250 sm^3 kolbada spirtli eritmada eritildi va l=1sm kyuvetada, λ=240 nm to'lqin uzunlikda optik zichligi o'lchanib *A(X)*=0,535 solishtirma so'ndirish koeffitsiyenti *E*=535. Massasi *m*=0,1000 g bo'lgan bitta tabletka tarkibidan metiltestosteron milligramm miqdorini hisoblang. Topilgan qiymat metiltestosteronning deklorativ miqdoriga mos keladimi?

Javobi: 5 mg. Hisoblangan qiymat metiltestosteronning deklorativ miqdoriga mos.

12. 100 sm^3 sirka kislotali eritma tarkibida 0,0650 g riboflavin (B_2 darmondorisi) preparati mavjud. Mazkur eritmani 10 sm^3 natriy atsetat suvli eritmasi bilan 100 sm^3 gacha suyultirilib l=1sm kyuvetada λ=267 nm to'lqin uzunlikda optik zichligi A=0,574 ekanligi aniqlandi. Nur so'ndirish molar koeffitsiyenti λ=267 nm da ε=32000 $dm^3 \cdot mol^{-1} \cdot sm^{-1}$ ekanligini bilgan holda tahlil etilgan eritmadagi riboflavin $C_{17}H_{20}N_4O_6$ foiz tarkibini hisoblang.

Javobi: 99%.

13. Tarkibida 0,0250 g rutin bo'lgan 10 sm^3 spirtli eritma tayyorlandi. Tayyorlangan eritmaning 5 sm^{-3} hajmiga 45 sm^3 spirt qo'shib 50 sm^3 tekshiriluvchi eritma tayyorlandi. Tekshiriluvchi eritmaning optik zichligi l = 1 sm kyuvetada λ=362,5 nm o'lchab, A=0,797 ekanligi aniqlandi. Rutinning nur so'ndirish molar koeffitsiyenti λ=362,5 nm ε =21600 $dm^3 \cdot mol^{-1} \cdot sm^{-1}$ bo'lgan holda tahlil etilgan eritmada eritilgan preparatdagi rutin $C_{27}H_{30}O_{16} \cdot 3H_2O$ foiz miqdorini hisoblang.

Javobi: 98%.

14. Tarkibida nurning maksimal yutilishi λ=610 nmda bo'lgan misning ammiakli kompleksi bo'lgan tahlil etiluvchi eritmaning 100 sm^3 hajmidan olingan namuna qalinlgi l=2 sm bo'lgan kyuvetada λ=610 nm optik zichligi A(X)=0,500 o'lchanadi. Misning ammiakli kompleksini mis (II) bo'yicha aniq konsentratsiyali (mg/sm^3) beshta etalon eritmasi tayyorlanadi va ularning optik zichliklari (A) aynan o'sha 610 nm to'lqin uzunlikda 2 smlik kyuvetada o'lchanib quyidagi natijalar olindi.

$c(Cu^{+2})$, mg/sm^3	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25
A	0,158	0,316	0,474	0,632	0,790

Etalon eritmalarda olingan natijalar asosida A-$c(Cu^{+2})$ koordinatalarida darajalash chizmasini chizing. $c(Cu^{+2})=kA$ tenglamasi asosida (k) koeffitsiyentni hisoblang. Tahlil etilgan boshlang'ich eritmadagi $c(Cu^{+2})$ konsentratsiyasi va mis(II) massasi $m(Cu^{+2})$ aniqlang.

Javobi: $c(Cu^{+2})=0,316A$; $c(Cu^{+2})=0,158$ mg/sm^3; $mc(Cu^{+2})=15,8$ mg.

15. Tarkibida, (pH=9-11,5)da λ=416 nm to'lqin uzunlikni maksimal yutadigan temir (III) sulfosalitsilat kompleksi bo'lgan 50 sm^3 tahlil etiluvchi eritmadan olingan namunani l=1 sm kyuvetada, λ=416 nm da o'lchangan optik zichligi $A(X)$=0,350. (pH=9-11,5) bo'lgan temir (III) sulfosalitsilat kompleksini etalondagi, Fe(III) bo'yicha aniq konsentratsiyali beshta etalon eritma tayyorlanib, optik zichliklari o'lchanganda quyidagi natijalar olinadi.

$c(Fe^{3+})$, mg/dm^3	0,001	0,002	0,003	0,004	0,005
A	0,093	0,186	0,279	0,372	0,465

A-$c(Fe^{3+})$ koordinatalarida darajalash chizmasini chizing. $c(Fe^{+3})$ $mol/dm^3 = k \cdot A$ tenglamasidagi mutanosiblik koeffitsiyentini hisoblang. Tahlil etilgan eritmaning $c(Fe^{3+})mol/dm^3$ konsentratsiyasi va $m(Fe^{3+})$ mg massasini hisoblang.

Javobi: $k = 1{,}72 \cdot 10^{-4}$; $s(Fe^{3+}) = 6{,}02 \cdot 10^{-5}$ mol/dm^3; $m(Fe^{3+}) = 0{,}188$ *mg.*

16. Tarkibida amidopirin va kofein bo'lgan tabletkalardan yanchib tayyorlangan kukundan 0,1000 g tortim olib, suyultirilgan sulfat kislotada eritib, 100 sm^3 tahlil etiluvchi eritma tayyorlanadi. Shu eritmaning 2 sm^3 hajmiga 98 sm^3 suyultirilgan sulfat kislota eritmasidan qo'shib 100 sm^3 tekshiriluvchi eritma tayyorlandi. Spektro-fotometrda l=1sm kyuvetada, ikki to'lqin uzunlikda λ_1=255 nm va λ_2=272 nm va A_{255}=0,646 va A_{272}=0,430 yozib olindi. Amidopirin va kofein eritmalaridagi solishtirma so'ndirish koeffitsiyentlari mos ravishda to'lqin uzunliklarda 255 nm-390 va 245; 272 nm-205 va 490 ekanligini bilgan holda optik zichlikning additivlik qonuni asosida, massasi 0,4100 g bo'lgan bitta tabletkadagi amidopirin va kofein massalarini hisoblang.

Javobi: 307 mg; 51 mg.

17. Tahlil etiluvchi 50 sm^3 suvli ammiak eritmasi tarkibida kobalt (II) va nikel (II) bor. Mazkur eritmaga kobalt (II) va nikel (II) ionlarini dietilditiokarbomatli kompleksga aylantirish uchun yetarli miqdorda natriy dietilditiokarbonat tuzi eritmasidan qo'shib, hosil bo'lgan kompleks, miqdoran, to'liq, to'rt xlorli uglerodga ekstraksiyalanib,

tarkibida kobalt (II) va nikel (II)ni dietiliditiokarbomatli komplekslari bo'lgan 10 sm^3 ekstrakt ajratib olindi. Ekstraktning yorug'lik yutish xususiyati ikki xil to'lqin uzunlikda 328 va 367 nm l=1sm^3 kyuvetada, toza erituvchi to'rt xlorli uglerod (solishtirma eritma)ga nisbatan o'lchanganda optik zichlikning quyidagi qiymatlari A_{328}=0,698 va A_{367}=0,737 yozib olindi. Ayni shu to'lqin uzunliklarda va shunday sharoitda, nurning so'nish molar koeffitsiyentlari $dm^3 \cdot mol^{-1} \cdot sm^{-1}$ birlikda, kobalt (II) kompleksi uchun ε_{328}=35210, ε_{367}=21820. Optik zichlikning additivlik qonunidan foydalanib tahlil etilgan eritmadagi kobalt va nikel konsentratsiyalari c(Co^{2+}), c(Ni^{2+}) mol/dm^3 va massalari (m(Co^{2+}), m(Ni^{+2}))ni hisoblang.

Javobi:

$$c(Co^{2+}) = 5,09 \cdot 10^{-6};$$
$$c(Ni^{2+}) = 3,41 \cdot 10^{-6} mol/dm^3;$$
$$m(Co^{2+}) = 15 mkg;$$
$$m(Ni^{2+}) = 10 mkg.$$

18. Eritmadagi mis (II) miqdorini differensial fotometriya usulida aniqlash uchun tarkibida misning ammiakli kompleksi bo'lgan 100 sm^3 eritmadan namuna olib uni λ=420 nm, l=2 sm qalinlikdagi kyuvetada, shunday qalinlikdagi kyuvetaga quyilgan mis (II) ammiakli konsentratsiyasini etalon eritmasiga nisbatan A(X)=0,377 optik zichligi o'lchanadi. Solishtirish uchun olingan etalon eritmada mis (II) konsentratsiyasi 0,1 mg/dm^3 bo'lsa, qayta hisoblash omili (analitik omil)ni o'rtacha qiymati (λ=620 nm, l=2 sm misning ammiakli kompleksi uchun) F=0,265 mg/sm^3 ekanligini bilgan holda tahlil etilgan eritmadagi mis (II) g/sm^3 konsentratsiyasi va massasi m mg da hisoblang.

Javobi: 0,2 mg/sm^3; 20 mg.

19. Tarkibida temir (III) sulfasalitsiat kompleksi bo'lgan tahlil etiluvchi ammiakli eritmadagi temir (III)ni differensial fotometriya usulida aniqlash uchun avval temir (III) sulfosalitsilat kompleksini ammiakli muhitda Fe(III)ning aniq konsentratsiyali 6 ta etalon eritma tayyorlandi. Etalon eritmalarning optik zichliklari A, λ=420 nm

l=0,5sm kyuvetada Fe(III) konsentratsiyasi c_i = 0,005 mg/sm³ bo'lgan birinchi etalon eritmasiga nisbatan o'lchanadi.

c_i, mg/sm³	$c_i - c_1$, mg/sm³	A_i
0,005	–	–
0,010	0,005	0,246
0,015	0,010	0,493
0,020	0,015	0,739
0,025	0,020	0,985
0,030	0,025	1,232

Tarkibida temir (III) sulfosalitsilat kompleksi bo'lgan 100 sm³ eritmadan namuna olib, uning λ=420 nm-da l=0,5 sm kyuvetada birinchi etalon eritmaga nisbatan o'lchangan optik zichlik A(X)=0,197 teng bo'ldi. $A_i - c_i$ mg/sm^{-1} koordinatlarida darajalash chizmasini chizing.

$c_i = A\overline{F} + c_1 = A\overline{F} + 0{,}005$ ifodasidan analitik omil $\overline{F}$ o'rtacha qiymatini tahlil etilgan eritmadagi temir (III) mg/sm³ birlikdagi konsentratsiyasi va temir (III) massasini milligrammda hisoblang.

Javobi: $\overline{F} = 0{,}0203$ *mg/sm³; 0,009 mg/sm³; 0,9 mg.*

20. Kumush (I) ni ditizonli kompleksi eritmasini λ=462 nm to'lqin uzunligidagi nur so'ndirish molar koeffitsiyenti E=30500 dm³·mol^{-1}·sm^{-1}. l=1sm kyuvetada fotometrik usulda aniqlash uchun kifoya etadigan kumush (I) ditizonatining kompleksni minimal konsentratsiyasini hisoblang.

Javobi: $3{,}28 \cdot 10^{-7}$ *mol/dm³.*

21. Temir (II)ni 1,10 fenantrolin kompleksini eritmadagi temir (II) Fe^{+2} kationiga nisbatan so'ndirish solishtirma koeffitsiyenti E=1988, (λ=508 nm to'lqin uzunlikda) kyuveta qalinligi l=1sm bo'lganda fotometrik usulda aniqlash uchun kifoya etadigan kompleksni mol/ dm³ konsentratsiyasini hisoblang.

Javobi: $9 \cdot 10^{-7}$ *mol/dm³.*

22. Permanganat ionini MnO_4^- eritmadagi λ=528 nm dagi so'ndirish molar koeffitsiyenti ε=2400 dm³·mol^{-1}·sm^{-1}ga teng. l=1sm kyuvetada

fotometrik aniqlash nisbiy xatoligi minimal qiymatda bo'lishi uchun permanganat ionining molar konsentratsiyasi mol/dm³-ni hisoblang.

Javobi: $1{,}8 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³.

23. Nikel Ni^{2+} ni dimetilglioksim bilan hosil qilgan kompleksini 445 nm to'lqin uzunlikda nikel (II) kationiga hisoblangan so'ndirish solishtirma koeffitsiyenti 2556. Nikel kationi konsentratsiyasi fotometrik aniqlashda nisbiy tizimli xato minimal (eng kam) bo'lishi uchun kompleks birikmaning mo'tadil konsentratsiyasini mol/dm³da hisoblang. Yorug'lik yutiladigan qatlam qalinligi l=1sm.

Javobi: $2{,}9 \cdot 10^{-5}$ mol/dm³.

24. Rodamin 6J organik birikmasini tahlil etiluvchi 25 sm³ noma'lum konsentratsiyasi (c_x)ni aniqlash uchun, konsentratsiyalari c_i (i=1,2,3,4,5) ma'lum bo'lgan beshta etalon eritma tayyorlandi. Aniq konsentratsiyali etalon eritmasining fluorissensiya intensivligi I_{lm} (fluorimetr shartli birliklarida) o'lchanib, quyidagi qiymatlar yozib olindi.

c_i, mkg/sm³	0,04	0,08	0,12	0,16	0,20
I_{lm}	16	32	48	64	80

Ayni shunday sharoitda tahlil etiluvchi eritmaning fluorissensiya intensivligi o'lchandi, I_x=40. Olingan natijalar asosida I_{lm}–c_i koordinatlarida darajalash chizmasini chizing. Darajalash chizmasi va bitta standart usullarida tahlil etilgan eritma tarkibidagi rodamin 6J konsentratsiyasi mkg/sm³ va massasini hisoblang.

Javobi: 0,10 mkg/sm³; 2,5 mkg.

25. 100 sm³ tahlil etiluvchi eritmaning tarkibida aluminiy tuzi bor. Aluminiyni fluorissent usulda aniqlash uchun aluminiyning solitsilal-0-aminofenol-manganon-bilan lumenissent reaksiyasi o'tkazilib, 520–530 nm to'lqin uzunlikdagi yorug'likni o'zidan tarqatuvchi kompleks hosil qilinadi. Hajmlari 5 sm³ dan aniq konsentratsiyali c_i (i=1,2, ... 5) beshta etalon eritma tayyorlandi va ularning fluorissensiya intensivligi I_{lm} (o'lchov asbobining nisbiy birligida) o'lchandi.

c_i, mkg/sm^3	0,02	0,04	0,26	0,08	0,10
I_{lm}	18	36	54	72	90

Tahlil etiluvchi eritmaning 2 sm^3 hajmiga 0,3 sm^3 mangonon eritmasi 2,7 sm^3 suv qo'shib tarkibida aluminiyni manganon bilan fluorissent xossali kompleks tutgan, 5 sm^3 tekshiriluvchi eritma hosil qilinadi. Tayyorlangan tekshiriluvchi eritmani fluorissent nurlari ravshanligi etalon eritmalar o'lchangan sharoitda o'lchanib I_x=49 yozib olindi. Etalon eritmalardan olingan natijalar asosida darajalash chizmasini chizing.

Darajalash chizmasi va bitta standart usulda tekshiriluvchi va tahlil etilgan eritmalardagi aluminiy kationi mkg/ml konsentratsiyasi hamda aluminiy kationing massasini hisoblang.

Javobi: 0,0544 mkg/sm^3; 0,136 mkg/sm^3; 13,6 mkg.

26. Dori preparatining bitta tabletkasida deklorativ hujjatiga binoan 0,005g tiamin xlorid B_1 darmondorisi bo'ladi. Preparat tarkibidagi B_1 darmondorisining miqdori ekstraksion fotometrik usulda nazorat etiladi. Nazoratni amalga oshirish uchun ikki dona tabletkani yanchib kukun holatiga keltiriladi va suvda eritib, filtrlab, barcha tiamin xlorid eritmaga o'tgan 100 sm^3, filtrat ajratilib olinadi. Tayyorlangan filtratdan 1 sm^3 olib 100 sm^3 gacha suyultirildi. Suyultirilgan eritmadan 1 sm^3 olinadi va butanol bilan takroriy ekstraksiyalash jarayonlari natijasida namunadagi tiamin xloridni deyarli to'liq ekstraksiyalanishiga erishiladi. Ekstarktning fluorissensiya intensivligi I_x=58 (asbobni nisbiy birligida) qayd etiladi. Tekshiriluvchi ekstrakt hajmiga teng hajmda 0,001 mg/sm^3 konsentratsiyali tiamin xloridning butanoldagi eritmasini tayyorlab tahlil etiluvchi eritma o'rganilgan sharoitda standart eritmani fluorissensiya ravshanligi I_s=60 (asbobning nisbiy birligida) o'lchanadi. Bitta tabletkadagi tiaminxlorid massasini (g) deklorativ hujjatda bayon etilgan miqdorining necha foizini tashkil etishini hisoblang.

Javobi: 0,0048 g; 96%.

27. Askorbin kislotasini ikki xil konsentratsiyali X_1 = 4,44% va X_2 = 6,36% suvli eritmalarining nurni sindirish n^{20}_D ko'rsatgichlari

mos ravishda n_1 = 1,3400 va n_2 = 1,3430 tahlil etilgan eritmada esa n = 1,3420.

Tahlil etilgan eritmadagi askorbin kislota foiz miqdorini hisoblang. Toza eritiuvchi suvning nur sindirish ko'rsatgichi n=1,3330.

Javobi: 5,70%.

28. Geksametilentetraamin tahlil etiluvchi eritmasini 20°C nur sindirish ko'rsatgichi 1,3890. Tarkibida 30,45% va 32,70% geksametilentetraamin bo'lgan etalon eritmalarining sindirish ko'rsatgichlari mos ravishda 1,387% va 1,3900. Dastlabki tahlil etiluvchi eritmadagi geksimetilentetraamin foiz miqdorini chiziqli interpolatsiya usulidan foydalanib hisoblang.

Javobi: 31,5%.

Bilmaslik yomon, noto'g'ri bilim undan-da yomon.

A. Disterveg (1790–1866), nemis pedagogi

IX BOB BA'ZI XROMATOGRAFIK USULLARNING MIQDORIY TAHLILDA QO'LLANISHI

Xromatografiya asoslari va ba'zi xromatografik usullarni sifat tahlilda qo'llanishi darslikning birinchi qismining 10-bobida bayon etilgan. Ushbu bobda ionalmashinish, gaz, yuqori samarali suyuqlik xromatografiyasi usullarining tamoyillari va miqdoriy tahlilda qo'llanishi qisqa tavsiflanadi.

9.1. IONALMASHINISH XROMATOGRAFIYASI

1939-yildan boshlab kation va anionlarni ionalmashinish xromatografiyasi vositasida ajratish usullariga oid qator ilmiy axborotlarini chop etgan *U.Samuelson* ionalmashinish xromatografiyasining asoschisi hisoblanadi. Usulning termodinamik nazariyasini B.P.Nikolskiy rivojlantirgan. G.Shtaudinger stirol va divinilbenzolning sopolimerlanishini ixtiro etgach, polimer zanjirlarga ionogen guruhlarni kiritish va ionalmashinuvchi polimerlarni olish imkoni ochildi.

9.1.1. Usulning mohiyati

Ionalmashinish xromatografiyasi qo'zg'olmas qattiq faza - ionalmashuvchi sorbent va qo'zg'oluvchan suyuq faza – tarkibida sorbent

ionlariga almashadigan ionlar bo'lgan eritma o'rtasida ionlarning o'zaro almashinuviga asoslangan.

Ion almashinish geterogen jarayon bo'lib, unda sorbent va u bilan tutashgan eritmadagi *bir xil ishorali ionlarni qaytar va stexiometrik nisbatda almashinuviga asoslangan.*

Sorbent sifatida suvda erimaydigan ionalmashinuvchi qattiq faza – ionitlar ishlatiladi. Ionitlarda ularning o'zak qismiga mustahkam bog'langan ionogen guruhlar va ularga zaif bog'langani sababli ionitdan oson ajralib eritmadagi bir xil ishorali ionlarga qarama-qarshi zaryadli ionlar bo'ladi.

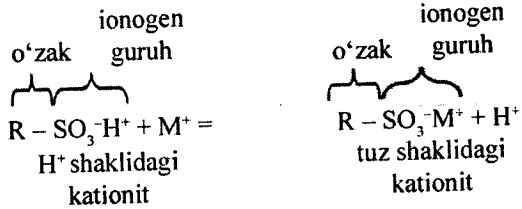
Ionogen guruhdagi *vodorod ionini eritmadagi kationga almashuvchi ionitlar-kationitlar va anionini almashuvchi ionitlar anionitlar* deyiladi.

Kationini ham anionini eritmadagi kation va anionlarga almashaoladigan amfoter ionitlar (amfolitlar) ham mavjud.

Eritmadagi ionlarni ajratish ajratiluvchi ionlarni ionit bilan ionalmashinish xususiyatlarining farqiga ko'ra sodir bo'ladi.

Ionalmashinish reaksiyalarini sxematik tarzda quyidagi misollarda ko'rsatish mumkin.

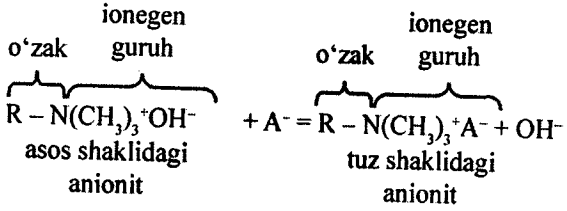
Kation almashinishi



Keltirilgan misolda H^+ shakldagi kationit (H^+ shakl, kislotaviy shakl) R-o'zak (organik polimerning asosi) va ionogen guruh $SO_3^-H^+$ dan iborat. Manfiy zaryadli guruhlar – SO_3^- kovalent bog' bilan o'zakka mustahkam bog'langan va ionalmashinish sharoitida o'zakdan ajramaydi. Aksincha, qarama-qarshi ishorali musbat zaryadli vodorod kationlari H^+ ionogen guruhdan oson ajralishi mumkin. Ular o'rnini eritmadan sorbent fazasiga o'tuvchi kationlar oladi va ionogen

guruhning tuz shakliga – $SO_3^-M^+$ o'tkazadi. Shunday qilib, eritmadagi metall kationlari M^+ kationitga o'rnashgach undagi vodorod kationlari H^+ eritmaga o'tib harakatchan faza tarkibida chiqib ketadi.

Anion almashinishi



Keltirilgan misolda gidroksil guruhi OH^- saqlagan asos shaklidagi anionit ham o'zak R va ionogen guruh – $N(CH_3)_3^+$ OH^- dan iborat. Ionogen guruh tarkibidagi – $N(CH_3)_3^+$ kation o'zakka kovalent bog' bilan mustahkam bog'langan va ionalmashinish sharoitida undan ajralmaydi. Manfiy zaryadli OH^- ionogen guruhdan ajralishi va eritmadagi A^- anionga almashinishi mumkin. Shunday almashuv natijasida eritmadagi A^- anion anionitni ionogen guruhidan joy oladi, ionogen guruhdagi OH^- anioni esa eritmaga o'tib, harakatchan faza bilan siljiydi. Shunday qilib, ion almashinuvi sodir bo'ladi.

Kislota-asos xossasidan tashqari oksidlanish-qaytarilish va kompleks hosil qilish xossalarini nomyon etuvchi ionitlar ham mavjud.

9.1.2. Ionitlar

Ionitlarning umumiy tavsifi. Ionalmashinish xromatografiyasida anorganik va organik tabiatli tabiiy yoki sintetik ionitlar ishlatiladi. Sintetik ionalmashinuvchi smolalar eng ko'p qo'llanadi. Ular stirol, para holatidagi vodorodi almashgan fenollar va boshqa monomerlar asosida polikondensatsiya va polimerizatsiya reaksiyalari orqali olinadi. Polimer zanjirlarni ko'ndalangiga to'qib, to'rsimon to'qima hosil qilish maqsadida polimerlanish jarayonida divinilbenzol qo'shiladi. Natijada polimer makromolekulalari ko'ndalang yo'nalishda tikilgan mustahkam kimyoviy bog'lar bilan bog'langan to'rsimon tuzilishli

o'zak hosil bo'ladi. Bunday polimer o'zak suvda bo'kish xususiyatiga ega.

Sulfolash va boshqa usullar vositasida polimer o'zak tarkibiga ionogen guruhlar kiritiladi.

Ba'zi anorganik sorbentlar anorganik tabiatli o'zakka ionogen yoki kompleks hosil qiluvchi guruhlar payvandlanib olinadi. Masalan, nodir metallarni kompleksga bog'lab, ushlab qoluvchi sorbent hosil qilish uchun silikagelga ligand vazifasini bajaruvchi oltingugurt, fosfor va azotli kompleks hosil qiluvchi guruhlar kiritiladi.

Ionalmashtirgich sifatida ishlatish uchun juda ko'p, turli ionalmashinuvchi sorbentlar ishlab chiqilgan. Misol tariqasida 9.1-jadvalda ionalmashinuvchi sorbentlarning ba'zilarini tavsiflari keltirilgan.

9.1-jadval

Ionalmashinuvchi sorbentlarning ba'zi turlari

Sorbentning turi	Ionogen guruhi	Harakatchan ioni	pH oralig'i	Sorbent (markasi) belgisi
Kuchli kislotaviy kationit	$-SO_3H$	H^+	0 – 14	KU-1; KU-2 SDV – divinilbenzol
O'rta kislotaviy kationit	$-PO(OH)_2$	H^+	4 – 14	KF
Kuchsiz kislotaviy kationit	$-COOH$, ^-OH	H^+	7 – 14	KB-2; KB-4
Kuchli asosli anionit	$-CH_2N(CH_3)_3^+Cl^-$	Cl^-	0 – 14	AV-17; AV-18
Kuchsiz asosli anionit	$-NH_3^+OH^-$	OH^-	0 – 7	AN-23; AN-2F

*KU – universal kationit. SDV – stiroldivinilbenzol.
KB – buferli kationit.
KF – fosfonatli kationit.
AV – yuqori asosli anionit.
AN – quyi asosli anionit.

Ionalmashinuvchi smolalar asosida hosil qilingan sorbentlarning ionalmashinish xossasi kuchli, kimyoviy turg'un va mexanik jihatdan mustahkam.

Ionitlarning ionalmashinish sig'imi (solishtirma ionalmashinish sig'imi) – ionitlarning ionalmashinish qobiliyatini tavsiflaydi. U 1 g quruq ionit yoki 1 sm^3 bo'ktirilgan ionitni almashinaoladigan ionlarini millimol soni bilan ifodalanadi. Ionalmashinish sig'imi ionitdagi ionogen guruhlarning tabiatiga, ularning soniga ionlashish qobiliyatiga, haroratga va boshqa omillarga bog'liq. Ko'pchilik ionitlar uchun bu kattalik 2–10 mmol/g ga teng.

Ionitlarning regeneratsiyasi. Ion almashinish va ionlarni ajratish jarayoni tugallangach, ya'ni ionitdagi deyarli barcha ionogen guruhlar tuz shakliga o'tgach, ***regeneratsiya*** – ionitning ionalmashinishdan avvalgi holiga qaytarish-amali bajariladi. Ionitlarning regeneratsiyasi ionalmashinuvini qaytar va stexiometrikligiga asoslangan.

Masalan: ionalmashuvi hisobiga H^+ shaklidan tuz shakliga o'tgan kationitni yana qayta H^+ shakliga o'tkazish mumkin. Buning uchun tuz shaklidagi kationit yetarli darajadagi konsentrik kislota eritmasi bilan quyidagi sxema asosida yuviladi:

$$R - A^-M^+ + H^+ \rightarrow R - A^-H^+ + M^+$$

barcha belgilar yuqorida bayon etilgan ma'nolarga ega.

Anionitlar regeneratsiyasi ham shu kabi sxemada amalga oshiriladi:

$R - K^+A^- + OH^- = R - K^+OH^- + A^-$ (asos eritmasi bilan yuvish)

$R - K^+A^- + Cl^- = R - K^+ Cl^- + A^-$ (xloridlar eritmasi bilan ishlov berish)

bunda K^+ – ionogen guruhga bog'langan kation, A^- – almashinuvchi anion.

Regeneratsiya ionitni ionalmashinish jarayonlarida ko'p martalab ishlatish imkonini beradi.

9.1.3. Ionalmashinish muvozanati

Kation almashinish misolida ionalmashinish muvozanatining o'ziga xos asosiy xususiyatlarini ko'rib chiqamiz. Kation almashinish reaksiyasi quyidagicha bo'lsin:

$$R - \overset{-+}{A} + B^+ = R - \overset{-+}{B} + A^+$$

Mazkur sxemada sorbent fazasidagi almashinuvchi kation ustiga chiziqcha qo'yilgan, eritmadagi ionitga bog'lanmagan kationlar faqat (+) ishorada belgilangan.

Ion almashinish muvozanati geterogen muvozanat bo'lgani sababli, har qanday kimyoviy muvozanatga umumiy bo'lgan, termodinamika qonunlariga bo'ysunadi. Shuning uchun ushbu muvozanatni haqiqiy termodinamik konstantasini $K_{V,A}$ muvozanat holatidagi faolliklar orqali quyidagicha yozish mumkin:

$$K_{B,A} = \frac{a(\overline{B}^+)a(A^+)}{a(\overline{A}^+)a(B^+)}, \qquad (9.1)$$

bunda barcha faolliklar muvozanat holati uchun.

$K_{B,A}$ *qiymati ionalmashinish doimiysi* deb ataladi. Suyultirilgan eritmada faollik koeffitsiyenti taqriban birga teng bo'lganda (9.1) formula o'rniga taqriban (9.2) tenglikni yozish mumkin:

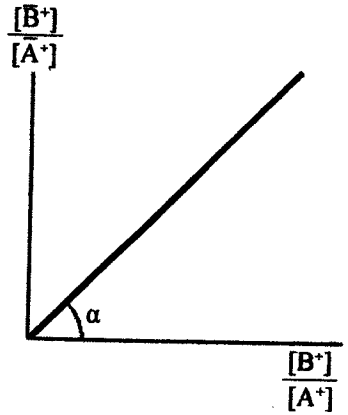
$$K_{B,A} = \frac{[\overline{B}^+][A^+]}{[\overline{A}^+][B^+]}, \qquad (9.2)$$

bunda barcha konsentratsiyalar muvozanat holati uchun.

(9.2) tenglikdan:

$$\frac{[\overline{B}^+]}{[\overline{A}^+]} = K_{B,A}\frac{[B^+]}{[A^+]}. \qquad (9.3)$$

(9.3) tenglikdan sorbent fazasidagi ionlar muvozanat konsentratsiyalarining nisbati o'sha ionlarni eritmadagi muvozanat konsentratsiyalari nisbatiga to'g'ri mutanosib va bunday bog'lanishni 9.1- rasmda tasvirlangandek chiziqli bog'lanishda ifodalash mumkin. Bundan, ionalmashinish doimiysining qiymati to'g'ri chiziqni absissa o'qi bilan hosil qilgan burchakni tangens qiymati orqali ifodalanishi mumkin degan xulosa kelib chiqadi



9.1-rasm. **(9.3) funksiyani grafik tasviri.**

Ionalmashinish doimiysining qiymati sorbent, suyuq faza, almashinuvchi ionlarning tabiatlariga, ularning zaryad sonlariga bog'liq bo'lib, ayni sorbentda ionalmashinish jarayonning eng muhim tavsifi hisoblanadi.

Agar $K_{B,A} = 1$ bo'lsa, A^+ va B^+ kationlarning ionitga moilligi bir xil, ion almashinuvi amalda sodir bo'lmaydi.

Agar $K_{BA} > 1$ bo'lsa, ion almashinish muvozanati o'ng tomonga siljigan, B^+ ionlari A^+ ionlariga almashadi.

Agar $K_{B,A} < 1$ bo'lsa, ion almashinish muvozanati chapga siljigan.

Anionitlardagi ionalmashinish muvozanatini ham shu kabi ifodalash mumkin. Ionlarning sorbentga moyilligi qator omillarga bog'liq. Zaryadi (zaryad soni) katta, gidratlangan (solvatlangan)

holatidagi hajmi kichik, qutublanuvchanligi yuqori bo'lgan ionlarning sorbentga bo'lgan moyilligi katta bo'ladi.

Ionalmashtirgichlarda sorbsiyalanish xususiyatiga ko'ra ionlar qatori aniqlangan. Kationlar uchun, asosan, quyidagi sorbsion xususiyat ortib borish qatori kuzatilgan:

$$Li^+ < H^+ < Na^+ < K^+ < NH_4^+ < Rb^+ < Cs^+ < Ag^+ < Ti^+ < Hg^{2+} < Cd^{2+} <$$
$$< Mn^{2+} < Mg^{2+} < Zn^{2+} < Cu^{2+} < Ni^{2+} < Co^{2+} < Ca^{2+} < Sr^{2+} < Pb^{2+} < Ba^{2+} <$$
$$< Al^{3+} < Sc^{3+} < Y^{3+} < Eu^{3+} < Sm^{3+} < Nd^{3+} < Ce^{3+} < La^{3+} << Pu^{4+}$$

Kationitlarga – litiy eng kuchsiz, plutoniy eng kuchli sorbsiyalanish xususiyatiga ega.

$$OH^- < F^- < \text{propionat} < \text{atsetat} < \text{formiat} < IO_3^- < HCO_3^- < Cl^- <$$
$$< NO_2^- < BrO_3^-, HSO_3^- < CN^- < Br^- < NO_3^- < ClO_3^- < HSO_4^- <$$
$$< \text{fenolyat} < I^- < SCN^- < ClO_4^-$$

Anionitlarga moylik yodid-, tiotsianat-, perxlorat-ionlarida eng kuchli va gidroksil guruhi, ftorid-ionida eng kuchsiz nomoyon bo'ladi.

Kuchsiz asosli anionitlarga anionlarning sorbsiyalanish xossasi o'zgacha qatorda o'zgaradi:

$$HCO_3^- < \text{atsetat} < F^- < Cl^- < SCN^- < Br^- < I^- < NO_3^- < H_2AsO_3^- <$$
$$< H_2PO_4^- < \text{tartrat} < \text{sitrat} < HCrO_4^- < HSO_4^- < OH^-$$

Ion almashinish sharoiti va ionit tabiatining o'zgarishiga qarab bu qatorlarda bir oz o'zgarish bo'lishi mumkin. Masalan, ba'zi kuchli asosli anionitlarda ftorid-ioni sorbsiyalanish xususiyatiga ko'ra gidroksil guruhining chap yonida $F^- < OH^-$ bo'lishi mumkin.

Ajralish omili (koeffitsiyenti) α. Kationalmashinuvchi ionit bo'ylab harakatlanuvchi suyuq fazada sorbentning A^+ kationlari bilan almashaoladigan ikki xil B^+ va C^+ kationlar bo'lsin. Unda (9.2) tenglikka binoan quyidagi ionalmashinish doimiylarini yozish mumkin:

$$K_{B,A} = \frac{[\overline{B^+}][A^+]}{[\overline{A^+}][B^+]}; \qquad K_{C,A} = \frac{[\overline{C^+}][A^+]}{[\overline{A^+}][C^+]}.$$

$K_{B,A} / K_{C,A}$ nisbatini topamiz:

$$\frac{K_{B,A}}{K_{C,A}} = \frac{[\overline{B^+}][C^+]}{[\overline{C^+}][B^+]}.$$

Bu nisbatni $\alpha_{B/C}$ deb belgilab

$$\alpha_{B/C} = \frac{[\overline{B^+}][C^+]}{[\overline{C^+}][B^+]}. \qquad (9.4)$$

$\alpha_{B/C}$ – qiymat bir xil sharoit, bir xil kationitdagi A^+ kation bilan almashinuvchi eritmadagi B^+ va C^+ kationlarni ajralish omili (koeffitsiyenti) deb ataladi. Ajralish omilining selektivlik koeffitsiyenti deb ham nomlashadi.

Ajralish omili muayyan ionitni undan o'tayotgan eritmadagi ikki xil ionni bir biridan ajrataolish qobiliyatini bildiradi. Agar $\alpha_{B/C} = 1$ bo'lsa, B^+ va C^+ ionlarni ayni ionit vositasida ajratib bo'lmaydi. Eritmadagi ikki xil anionlarni ajratish uchun ham shu kabi natijalarni olish mumkin.

Ion almashinish xromatografiyasi usulida ionlarni samarali ajralishi uchun ajratish omili yuqori bo'lgan ionit tanlanishi lozim.

Taqsimlanish koeffitsiyenti *D*. Ionitni ion almashinish va sorbsiyalash qobiliyatining miqdoriy tavsifi (D) bo'lib (9.5) formulasi bilan ifodalanadi

$$D = g_1 / g_2, \qquad (9.5)$$

bunda $g_1 = n_1/m_2$; $g_2 = n_2/v$; n_1–m – massali (grammlarda, quruq ionit bo'yicha hisoblangan) ionitga sorbsiyalangan ionlar soni n_2 – ionitga

tutashgan v hajmli eritmada sorbent fazasi bilan muvozanatda bo'lgan o'sha aniqlanuvchi ionlar soni.

9.1.4. Ionalmashinish xromatografiyasining usullari

Ionalmashinish xromatografiyasida ion almashinish jaryoni, ostki qismida jo'mragi bo'lgan shisha nay (ba'zan-oddiy shisha byuretka) dan iborat xromatografik kolonkada o'tkaziladi. Kolonka dastlab tayyorlangan u yoki bu shakldagi ionit bilan to'ldiriladi, distillangan suv yoki eritma suyuqlikning sathi ionit sathidan doimo 1–1,5 sm baland bo'lguncha quyiladi. Kolonkaning ostki qismiga uni ionit bilan to'lg'azishdan avval ozroq shishali paxta joylanadi.

Boshlang'ich, H-shakldagi kationitni ishga tayyorlash uchun zarralar o'lchami 0,2–0,5 mm bo'lgan 5–10 g muayyan kationitni stakanga solib, avval distillangan suv bilan, so'ngra suyultirilgan xlorid kislota HCl eritmasi bilan yuviladi. Kationit qariyb 12 soat HCl eritmasida qoldiriladi va chayqatib turiladi. Shunda kationitning ionogen guruhlaridagi barcha kationlar vodorod ioniga H^+ almashadi. So'ngra kationit, chayindi suvda xlorid-ionlari yo'qolguncha distillangan suv bilan yuviladi. Chayindi suvdagi xlorid-ionlar bor yo'qligi $AgNO_3$ eritmasi bilan tekshira boriladi. Chayindi suvda Cl^- bo'lsa – 2 tomchi $AgNO_3$ tomizilganda oq loyqa hosil bo'ladi. HCl eritmasida kationit bir oz bo'kadi. Ishlatish uchun tayyor bo'lgan H^+ – shaklidagi kationit bilan xromatografik kolonka shunday to'ldiriladiki, kationit sirtida 1,5–2 sm suv bo'lishi, ya'ni kationitning sirti ochilib qolmasligi u *doimo suv ostida bo'lmog'i shart.*

Anionitning asos shakliga keltirib ishga tayyorlash uchun, uni idishga solib bir necha marta distillangan suv bilan yuviladi. So'ngra ustiga natriy karbonatning Na_2CO_3 5% eritmasi yoki ishqorning NaOH 2% eritmasidan quyib, 2 soat davomida idish qopqog'ini berkitib (havodagi CO_2 kirmasligi uchun) chayqatib turiladi. Agar dastlab olingan anionit tuzli Cl^- – shaklida bo'lgan bo'lsa, natriy karbonat yoki ishqor eritmasi bilan ishlov natijasida anionit tarkibidagi Cl^- anionlari eritmaga to'liq o'tganligini $AgNO_3$ eritmasi bilan

tekshiriladi. Anionitga soda yoki ishqor bilan ishlov berish Cl^- ionlari anionitdan to'liq ajralguncha (xlorid ionining sifat reaksiyasi besamar bo'lguncha) davom ettiriladi. Shundan so'ng, eritma to'kib tashlanadi va anionit distillangan suv bilan chayqatib bir necha bor yuviladi. Shu tarzda ishga yaroqli bir oz bo'ktirilgan anionit tayyor bo'ladi.

Anionit qatlamida havo pufakchalari bo'lmasligi kerak.

Anionit bilan to'ldirilgan kolonka, kolonkadan chiqayotgan suyuqlik (elyuat) tomchisi neytral muhitga kelguncha, distillangan suv bilan yuviladi.

Kolonkada bajariladigan ionalmashinish xromatografiyasida elyuent (namoyon etish), siqib chiqarish usullari qo'llanadi (darslikning 1-qismi 10-bobida bayon etilgan). Eritmadagi ionlarning bir-biridan ajralishi ularning sorbentga bo'lgan moyilliklarini va ionalmashinish doimiylarini bo'lishiga ko'ra sodir bo'ladi. Sorbentga bo'lgan moyilliklari turlicha bo'lgach, erituvchi (qo'zg'aluvchan faza) bilan kolonka bo'ylab elyuirlanganda ionlarning sorbentga nisbatan siljish tezligi turlicha bo'lib, ajralgan kationlarga xos turli rangdagi hududlar hosil bo'ladi.

Ionalmashinish usulida ionlarning o'zaro ajralish tezligi va samarasi, ionlarni, sorbent va qo'zg'oluvchan faza tabiatiga, haroratga, kolonkaning o'lchamiga, ionitning fizik holatiga (zarralar o'lchami, bo'kish darajasi), qo'zg'aluvchan fazaning qo'zg'almas faza bo'ylab siljish tezligi va boshqa omillarga bog'liq.

Bayon etilgan omillar ta'sirini konkret misolda ko'rib chiqamiz.

Elyuent xromatografiyada Na^+ va K^+ ionlari saqlagan suvli eritmadagi kationlarni ajratish kerak bo'lsin. Buning uchun H-shakldagi kationit to'ldirilgan kolonkadan foydalaniladi.

Kaliy kationining kationitga sorbsiyalanish xususiyati natriynikiga nisbatan kuchli bo'lgani sababli, kaliy kationlari natriyga nisbatan avval sorbsiyalanadi va natriy ionlaridan keyin elyuirlanadi (kolonkadan yuvilib chiqadi).

Tahlil etiluvchi aralashma kolonkaga kiritiladi. Ajratiladgan kationlar kolonkaning yuqori qismidagi H^+ ionlarini ekvivalent miqdorini siqib chiqarib, o'rniga sorbsiyalanadi. Shundan keyin sorbsiyalangan kaliy va natriy ionlari 0,7 mol/dm^3 konsentratsiyali

xlorid kislota eritmasi bilan yuviladi (elyuirlanadi). Kationlar kolonkadan quyidagi tartibda elyuirlanadi (yuvilib chiqadi):

$$H^+, Na^+ + H^+, K^+ + H^+$$

Kolonkadan har qaysi kationning alohida fraksiyalari (elyuatning alohida qismlari) yig'ib olinadi. Natijada natriy kationlarini kaliy kationlaridan ajratishga erishiladi.

Kationlar elyuirlanganda ularni sorbentning yangi qatlamlariga sorbsiyalanish va H^+ ionlari bilan siqib chiqarilish jarayonlari ko'p marta takrorlanib, kationlar eritma bilan kationitning quyi qatlamlariga siljiy boshlaydi.

Siqib chiqarish xromatografiyasi – yuqorida bayon etilganidan farqli ravishda sorbsiyalangan kationlar HCl kislota eritmasi bilan emas, balki tarkibida sorbentga moyilligi sorbsiyalangan kationlarga nisbatan kuchliroq bo'lgan A^+ kationlar saqlagan elektrolit bilan yuviladi.

Kationlar aralashmasi ajraladi. Bunda kationlar kolonkadan sorbsion qatordagi o'rniga muofiq ketma-ketlikda elyuirlanadi. Elyuatning har bir fraksiyasida ajralgan kation bilan birga elyuent tarkibidagi siqib chiqaruvchi A^+ kationi ham bo'ladi. Oxirida faqat A^+ kationlari elyuirlanadi.

9.1.5. Ionalmashinish xromatografiyasining qo'llanishi

Ionalmashinish xromatografiyasi elektrolitlarni ajratish, yot moddalardan tozalash, konsentrlash, ularning miqdoriy tahlilida, kislota, asos, tuzlarni olishda, nodir va yer metallarni ajratib olish, shakarni tozalash, qator dorivor preparatlar: – atropin sulfat, mezaton, papaverin gidroxlorid, salsolin gidroxlorid, tiofen, fenadon, xinin gidroxlorid, efedrin gidroxlorid va boshqa preparatlarning tahlilida ishlatiladi.

Elektrolitlarni ajratish. Kationlar aralashmasini ajratishda, ko'pincha, aralashmadagi kationlarni ionalmashinish doimiysidagi

farqni, binobarin, ularni ajralish samarasini oshiradigan kompleks hosil bo'lish jarayonidan foydalaniladi.

Masalan, *anionitda xlorid kislota eritmasidagi* Ni^{+2}, Co^{2+} va Cu^{2+} *kationlarini* ajralish tamoyilini ko'rib chiqamiz.

Xlorid kislotaning konsentrik eritmasida kobalt (II) va mis (II) kationlari nisbatan barqaror xloridli $[CoCl_4]^{2-}$ va $[CuCl_4]^{2-}$ anion komplekslarni hosil qiladi, nikel esa barqaror xloridli kompleks hosil qilmaydi va eritmada akva kompleks kationi holida $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ mavjud bo'ladi.

Binobarin, kobalt (II) va misning (II) anionli komplekslari anionitning anioni bilan almashadi, nikel (II)ning kationli kompleksi esa sorbent anionlari bilan almashmaydi va suvli eritmada qoladi.

Yuqorida ko'rsatilgan ionlarni ajratish uchun anionit to'ldirilgan kolonkadan avval shu ionlarning 9 mol/dm³ konsentratsiyali xlorid kislotadagi aralashmasi o'tkaziladi. Kobalt (II) va mis (II)ni xloridli anion komplekslari anionitni ionogen guruhlaridagi harakatchan anionlar bilan almashib, anionitga sorbsiyalanadi, nikel (II) akvakomplekslari esa, qo'zg'oluvchan faza tarkibida kolonkadan oqib o'tadi. Shu tarzda u kobalt (II) va mis (II) dan ajraladi. Kolonkani to'ldirish uchun eritmada nikel (II) bo'lib, kobalt (II) va mis (II) lar bo'lmaydi.

Nikel (II) ajratib olingach, anionitdan 4 mol/dm³ konsentratsiyali xlorid kislota eritmasi o'tkaziladi. Shunda anionit fazasidan kobaltning komplekslari elyuirlanadi (siqib chiqariladi), mis (II) komplekslari esa sorbent fazasida qoladi. Sorbentli kolonkani chiqish jo'mragidan kobalt (II) bo'lgan eritma yig'ib olinadi.

Anionit fazasida qolib ketgan mis (II) komplekslarini xlorid kislotani yanada-kuchsizroq ~ 2,5 mol/dm³ eritmasi bilan elyuirlanadi va kolonkaning chiqishida tarkibida mis (II) bo'lgan eritma yig'ib olinadi.

Shunday qilib, kolonkadan o'tkaziladigan xlorid kislota eritmasining konsentratsiyasini o'zgartirib, tahlil etiluvchi ionlar aralashmasi bir- biridan ajratiladi.

Ionalmashinish xromatografiyasi nodir yer metall kationlarini (La^{3+}, Ce^{3+}, Eu^{3+}, Cd^{3+}, Tb^{3+}, Er^{3+}, Tm^{3+}, Yb^{3+}, Lu^{3+}), transuran elementlar kationlarini: fermiy (III), eynshteyniy (III), kaliforniy (III),

berkliy (III), kyuriy (III), ameritsiy (III) larni aniqlashda va boshqa maqsadlarda qo'llanadi.

Elektrolit eritmasini yot moddalardan tozalash. Sulfatlarni bariy sulfat holida cho'ktirib gravimetrik aniqlashda xalaqit beruvchi ionlarni yo'qotishni ko'rib chiqamiz. Na^+, K^+ va Fe^{3+} kationlari bariy sulfat bilan birgalashib cho'kishi sababli tahlil xatosini oshiradi. Xalaqit beruvchi kationlarni yo'qotish uchun, tahlil etiluvchi eritma H-shakldagi kationit to'ldirilgan kolonkadan o'tkaziladi. Eritmadagi barcha kationlar, kationitning ionogen guruhlaridagi H^+ ga almashib sorbentda qoladi, sorbentning ionogen guruhlaridagi H^+ esa eritmaga o'tadi. Kolonkaning ostki qismidan chiqayotgan elyuat tarkibida sulfat ionlarini cho'ktirishga xalaqit boradigan kationlar qolmaydi.

Suvni tuzsizlantirish (chuchuklantirish) ham ionalmashinish xromatografiyasi vositasida amalga oshiriladi. Buning uchun sho'r suv avval H-shakldagi kationitdan o'tkaziladi. Sho'r suvdagi barcha kationlar kationitga sorbsiyalanadi, eritmaga ekvivalent miqdorda H^+ ionlari o'tadi. Shunday qilib, kationit kolonkasining ostki qismidan kislota eritmasi olinadi. Ana shu eritma so'ngra OH-shakldagi anionit to'ldirilgan kolonkadan o'tkaziladi. Eritmadagi kislota anionlari anionitga sorb siyalanadi va eritmaga ekvivalent miqdorda OH^- ionlari o'tadi. OH^- ionlari elyuent tarkibidagi H^+ ionlari bilan neytrallanishi natijasida suv hosil bo'ladi, natijada anionitli kolonkadan chuchuk suv oqib chiqadi.

Suvni chuchuklantirishning bunday usuli laboratoriya va sanoat miqyosida ham qo'llanadi.

Elektrolitlarning suyuq eritmalarini konsentrlash. Bu usul oqova suvlar, mineral yer ostki suvlar, dengiz yoki hovuz suvlari tarkibidagi Mg^{2+}, Ca^{2+} va boshqa ionlarni aniqlashda qo'llanadi.

Tahlil uchun kationlik kolonkadan tahlil etiluvchi suvning katta hajmi o'tkaziladi. Suvdagi aniqlanishi lozim bo'lgan oz miqdordagi kationlar eritmadan sorbent fazasiga o'tib qoladi. So'ngra sorbsiyalangan kationlar kislota eritmasining kichik hajmi bilan elyuirlanadi. Shunday qilib, kolonkadan dastlabki suvda konsentratsiyalari kam bo'lgan kationlarning konsentrlangan eritmasi oqib chiqadi.

Mis Cu^{2+} va marganes Mn^{2+} kationlarini konsentrlash uchun ham, shunday usulda, mazkur ionlar bo'lgan eritmaning katta hajmini H-shakldagi kuchli kislotaviy kationit KU-2 dan o'tkazib, sulfat kislotaning kichik hajmi bilan elyuirlanadi. Kolonkaning ostki qismidan o'tayotgan mis (II) va marganes (II) sulfatlar dastlabki eritmadagiga nisbatan yuqori konsentratsiyada bo'ladi.

Elektrolitlarning miqdoriy tahlili. Kationlar, odatda, H-shakldagi kationitlar vositasida aniqlanadi.

Masalan, aluminiy sulfat $Al_2(SO_4)_3$ tarkibidagi aluminiyni aniqlash uchun aluminiy sulfatning suvdagi eritmasi H-shakldagi kationitlardan o'tkaziladi. Aluminiy kationlari kationitga sorbsiyalanadi va unga ekvivalent miqdordagi vodorod ionlari H^+ eritmaga o'tadi. To'plangan elyuat standart ishqor eritmasi bilan titrlanadi. Anionlarni OH shakldagi anionit vositasida aniqlash mumkin. Masalan, natriy sulfat Na_2SO_4 tarkibidagi sulfat anionlarini aniqlash uchun, tarkibida natriy sulfat bo'lgan tahlil etiluvchi dastlabki eritma asos shaklidagi anionitdan o'tkaziladi. Bunda sulfat-ionlari anionitda sorbsiyalanib, unga ekvivalent miqdordagi gidroksil-ionlari OH^- eritmaga o'tadi. Anionitdan chiqqan elyuat tarkibida, dastlabki eritmadagi sulfat ionlariga ekvivalent miqdorda ishqor NaOH bo'ladi. Jamlangan elyuatdagi ishqor kislotani standart eritmasi bilan titrlanadi.

Dori preparatlarini aniqlash. Preparatlardagi organik asoslarning tuzlaridan: papaverin, salsolin, xinin gidroxloridlari va boshqalarni ionalmashinish xromatografiyasi usulida aniqlash uchun kationidlardan SDV-3 dan foydalaniladi.

Tahlilni bajarish uchun ~ 0,05–0,10 g tortim 5–10 sm^3 distillangan suvda eritiladi. Tayyorlangan eritma H-shakldagi kationitdan bir daqiqada ~ *30 tomchi tezlikda* o'tkaziladi. So'ngra kolonkadan, chiqayotgan elyuat muhiti lakmus bo'yicha neytral (pH ~ 7) bo'lguncha, kolonkadan distillangan suv o'tkaziladi. Elyuat tarkibidagi vodorod ionlari, ya'ni kationitga sorbsiyalangan tegishli dori preparat kationlariga ekvivalent kislota, 0,1 mol/dm^3 konsentratsiyali ishqorning, standart eritmasi bilan metiloranj indikatori ishtirokida titrlanadi.

Tarkibida ionogen bog'langan anionlari bo'lgan dorivor moddalar – atropin sulfat, skopolamin gidrobromid, xinin va efedrin gidroxlo-

...lar va boshqalar OH^- -shaklidagi anionit vositasida hajm aniqlanishi mumkin. Buning uchun tahlil etiluvchi eritma (2 -10 sm^3) OH^- shaklga keltirilgan anioitdan 2–3 soniyada bir tomchi tezlikda o'tkaziladi. Shunda aniqlanuvchi dorivor modda anionlari sorbentga sorbsiyalanib, eritmaga ekvivalent miqdorida gidroksil-ionlari OH^- o'tadi, ya'ni eritmada asos yig'iladi. Kalonka bir necha marta spirt bilan, so'ngra suv bilan yuviladi. Elyuatni chayindi suyuqlik bilan qo'shib 0,1 mol/dm^3 konsentratsiyali xlorid kislotaning HCl standart eritmasi bilan metil-qizil indikatori ishtirokida titrlanadi.

9.1.6. Ion, ion-juft va ligand almashinish xromatografiyasi haqida tushuncha

Ion xromotografiyasi ion almashinish xromatografiyasining bir turi bo'lib, 1975- yilda X.Smoll, T.S Stivenson va V. Bauman tomonidan taklif etilgan. Bu usul eritmadagi ionlarni ion almashinuvi orqali ajratishga va ularni avtomatik tarzda (ion xromatografi vositasida) konduktometrik aniqlashga asoslangan, tezkor va sezgir tahlil usulidir.

Ion-juft xromatografiyasi – eritmadagi ion-juftlarni sorbsiyalanishiga asoslangan. Sorbent sifatida sirtiga gidrofob alkil guruhlari payvandlangan silikagel zarralari ishlatiladi. Tarkibida ajratilishi lozim bo'lgan, tarkibiy qismlar tutgan, suyuq harakatchan fazaga (XF) qo'zg'almas faza (QF) – silikagelni alkillangan sirtiga sorbsiyalanadigan va XF eritmasidagi qarama-qarshi ishorali ionlar bilan almasha oladigan ion-juftli reagent qo'shiladi. Bunda QF dagi ionogen guruh ion-juftli reagent sorbent sirtini modifikatsiyalashi hisobiga vujudga keladi.

Agar ion-juftli reagentning anioni QF ga mustahkamroq bog'lanib, kationi almashaoladigan bo'lsa, u holda bunday ion-juftli ionit, kationit vazifasini o'taydi. Agar QF ga ion-juftli reagentning kationi qattiqroq bog'lanib, anioni almashuvchi bo'lsa, u holda ionit anionit vazifasini bajaradi.

Erituvchi – elyuent sifatida suv, spirt yoki suv-atsetonitril aralashmasi ishlatiladi.

Ion-juft xromatografiyasi tuz holidagi organik birikmalarni, kislota va asoslarni, metall kationlarini anion kompleks holida ajratishda qo'llanadi.

Ligandalmashuv xromatografiyasi. Sirtidagi metall komplekslar ligandlarini xromatografiyalanayotgan eritma tarkibiy qismiga almashaoladigan sorbent ishlatilishiga asoslangan.

9.2. GAZ XROMATOGRAFIYASI

Gaz-suyuklik xromatogafiyasini amalga oshirish imkoni 1941-yil A.Dj.Martin va R.A.Sing tomonidan muqaddam aytilgan. Gazlarni xromatografik usulda ajratishni 1949-yilda N.M.Turkeltaub bayon etgan. Gaz xromatografiyasi usulining asoslari 1952-yilda A.Djeyms va A.Dj.Martin tomonidan ishlab chiqilgan.

9.2.1. Usulning mohiyati

Gaz xromatografiyasi. Aralashma tarkibiy qismlarini ikki xil faza: – tashuvchi gaz (harakatchan faza) va qattiq (qo'zg'almas) faza yoki unga yupqa plyonka holida shimdirilgan suyuqlik (qo'zg'almas) fazalar orasida turlicha taqsimlanishiga asoslangan. Harakatchan faza (XF)-gaz, qo'zg'almas faza QF – qattiq sorbent bo'lgan holda, *gaz-adsorbsion xromatografiya (GAX)* deb ataladi. X.F-gaz, QF – sorbentga shimdirilgan suyuqlik bo'lganda *gaz suyuqlik yoki taqsimlanish xromatografiyasi* deyiladi. Gaz xromatografiyasini shu ikki variantidan gaz suyuqlik taqsimlanish xromatografiyasi (GSX) ko'proq tarqalganligi sababli uning mohiyatini bayon etamiz.

GSX usulining mohiyati quyidagicha: tahlil etiluvchi, uchuvchan tarkibiy qismlar eritmasi, namuna kiritiladigan priyomnikda, bug'-holatiga o'tkaziladi va tashuvchi inert-gaz tarkibida X.F hosil qiladi.

Bu aralashma uzluksiz yuborilayotgan tashuvchi gaz ta'sirida siljib, qo'zg'almas suyuq fazali sorbent bilan to'ldirilgan xromatografik kolonkaga kiradi. Ajratilishi lozim bo'lgan aralashmaning tarkibiy qismlari XF va QF orasida, taqsimlanish koeffitsiyentlari (9.6) ga ko'ra taqsimlanadi:

$$K = c(QF)/c(XF), \qquad (9.6)$$

bunda c(QF) va c(XF) berilgan tarkibiy qismni dinamik muvozanatda bo'lgan mos ravishda qo'zg'almas va harakatchan fazalardagi g/sm^3 birlikdagi konsentratsiyasi.

Xromatografiyalanayotgan moddalarning QF va XF orasidagi almashinuv muvozanati, XF ni QF bo'ylab harakati davomida ularni ko'p martali takroriy sorbsiya ↔ desorbsiya jarayoni natijasida sodir bo'ladi. Tashuvchi gaz (elyuent) oqimi ajratilishi lozim bo'lgan, bug' holidagi, aralashmaning o'zi bilan birga xromatografik kolonka bo'ylab, tashish jarayonida sorbsiya↔desorbsiya jarayonlari ko'p marta takrorlanib, ajratiluvchi tarkibiy qismlarni XF va QF orasidagi dinamik muvozanati qaror topadi. Ajratiluvchi tarkibiy qismlarni XF dan QF ga va aksincha, QF dan XF ga ko'p martalab o'tish jarayoni, butun xromatografik kolonka bo'ylab, ajratiluvchi moddalar elyuent bilan birga kolonkadan chiqib ketguncha davom etadi.

Ajratiluvchi moddalarning QF ga bo'lgan moyilligi turlicha bo'lgani sababli, sorbsiya ↔desorbsiya o'tishlari davomida ularni QF da ushlanish vaqti ham turlicha bo'ladi. Moddaning qaynash harorati va QF dagi nisbiy eruvchanligi qanchalik katta bo'lsa, ya'ni taqsimlanish koeffitsiyenti qanchalik katta bo'lsa, u modda QF da shunchalik uzoqroq ushlanadi va xromatografik kolonkadan shunchalik kechikib chiqadi. Xromatografik kalonkadan tashuvchi gaz (elyuent) bilan birga butkul (yoki qisman) ajratilgan bug' holatidagi moddalarning ayrim hududlari (hajmlari) chiqaboshlaydi.

Agar ikkita ajratiluvchi tarkibiy qismning taqsimlanish koeffitsiyentlari bir xil bo'lsa, (9.6) ular bir-biridan ajralmaydi. Agar taqsimlanish koeffitsiyentlari farqli bo'lsa, ular bir-biridan ajraladi va ka-

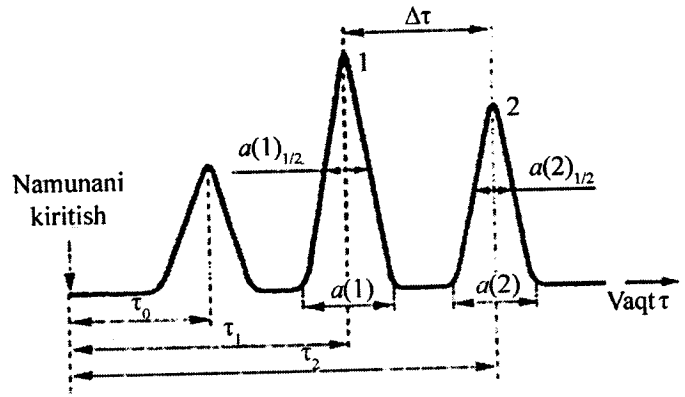
lonkadan birinchi navbatda taqsimlanish koeffitsiyenti kichik bo'lgan modda ajralib chiqadi.

Ajratilgan tarkibiy qismlar tashuvchi gaz bilan birga xromatografning gazli-bug' oqimidagi modda miqdorini elektrik signal holida qayd etuvchi detektoriga beradi. XF ning bug'li hududida moddaning konsentratsiyasi qanchalik ko'p bo'lsa, elektrik signal ham shunchalik kuchli bo'ladi. Elektrik signal kuchaytiriladi va xromatografning qayd etuvchi uskunasida qayd etilib, kompyuter monitorida (o'zi yozar uskunasida) xromatogramma yoziladi. Ajratilishi lozim bo'lgan aralashma tarkibiy qismlarini sifat va miqdoriy tahlilida ana shu xromatogrammadan foydalaniladi.

9.2.2. Usulning nazaryasi haqida tushuncha

Ushlanish omili. Qayd etuvchi asbob signalining vaqt oralig'idagi grafik tasviri *xromatogramma* deb ataladi. Xromatogrammada aralashmadan ajralgan har bir tarkibiy qismga tegishli cho'qqi ko'rinishidagi tasvir hosil bo'ladi. Absissa o'qiga vaqt (yoki masofa) ordinata o'qiga analitik signal qiymati qo'yiladi. Analitik signalning qiymati aralashma tarkibidagi tegishli tarkibiy qism miqdoriga to'g'ri mutanosib bo'lib, aralashmadagi moddaning miqdori qanchalik ko'p bo'lsa, unga tegishli signal ham shunchalik kuchli bo'ladi. 9.2-rasmda uch komponentli sistema (tarkibiy qismlarining) ajralishini tasvirlovchi xromatogrammaning sxematik tasviri berilgan.

Aralashma kolonkaga sorbsiyalanuvchi 1- va 2-komponentlardan hamda sorbsiyalanmaydigan komponentdan iborat. Xromatogramma uchala tarkibiy qismning har biriga alohida cho'qqilar mavjud. Ayni holda absissa o'qiga vaqt qo'yilgan. Vertikal strelka namunani kolonkaga kiritilgan vaqti bo'lib, vaqt hisobi τ ayni shu nuqtadan boshlanadi. τ_1–birinchi va τ_2 – ikkinchi komponentning ushlanish vaqtlari τ_0 – sorbsiyalanmagan komponentning chiqish vaqti. Mazkur tasvirda 1 va 2 komponentlar to'liq ajralganligi sababli, ularning signali bir-birini qoplamagan.



9 2-rasm. **Uch komponentli aralashma ajralishi xromatogrammasining sxemasi:**

τ_0 – sorbsiyalanmaydigan komponentning ushlanish vaqti; τ_1 – birinchi komponentning ushlanish vaqti; τ_2 – ikkinchi komponentning ushlaish vaqti; a(1) va a(2) – 1- va 2-komponentlarga tegishli cho'qqilar kengligi; $a(1)_{1/2}$ va $a(2)_{1/2}$ – 1- va 2-komponentlarga tegishli cho'qqilar yarim kengligi; $\Delta\tau$– cho'qqilarning o'zaro ajralish kattaligi.

Ushlanish vaqti har bir komponentning sifat tavsifi bo'lib, aralashma kiritilgan vaqtdan tegishli cho'qqining eng baland nuqtasigacha bo'lgan masofa bilan o'lchanadi. Ushlanish vaqti xromatografiyalanayotgan moddaning va tashuvchi gazning tabiatiga, XF ning xromatografik kalonka bo'ylab siljish tezligiga, QF ning tabiati va massasiga, haroratga va kalonka uzunligiga bog'liq. Moddani taqsimlanish koeffitsiyenti (9.6) qanchalik katta bo'lsa, uning kalonkada ushlanish vaqti ham shunchalik katta bo'ladi. Sorbsiyalanmagan komponentni (masalan, erituvchini) chiqish vaqti τ_0 – quyidagicha hisoblanadi:

$$\tau = \frac{L}{v}$$

bunda L – xromatografik kolonka uzunligi. n – tashuvchi gaz oqimining chiziqli yo'nalish tezligi.

1- va 2- komponentlarning tuzatilgan ushlanish vaqti - τ_1', τ_2'

$$\tau'_1 = \tau_1 - \tau_0; \tau'_2 = \tau_2 - \tau_0$$

muayyan komponentni QF da bo'lgan vaqti. Tuzatilgan ushlanish vaqti taqsimlanish koeffitsiyenti (9.6) ning qiymatiga to'g'ri mutanosib.

Nisbiy vaqti τ'_r *va tuzatilgan nisbiy ushlanish vaqti* τ_r (9.7) formuladan hisoblanadi:

$$\tau'_r = \frac{\tau}{\tau_s}, \qquad \tau_r = \frac{\tau - \tau_0}{\tau_s - \tau_0}, \tag{9.7}$$

bunda τ – muayyan moddaning ushlanish vaqti, τ_0 – standart moddaning ushlanish vaqti, τ_0 – sorbsiyalanmaydigan komponentning bir xil sharoitdagi ushlanish vaqti. Nisbiy ushlanish vaqti, ushlanish vaqtiga nisbatan tashqi sharoitga kamroq bog'liq.

9.2-rasmda cho'qqilarning ostki qismida cho'qqi kengligi a(1) va a(2), cho'qqi balandligini yarmida yarimkengligi $a(1)_{1/2}$ va $a(2)_{1/2}$ keltirilgan.

Amalda ushlanish vaqti emas, ushlanish vaqtiga mutanosib bo'lgan *ushlanish uzunligi l*, ya'ni xromatogrammaga namuna kiritilgan nuqtadan tegishli cho'qqi maksimum nuqtasini absissa o'qiga proyeksiyasi orasidagi masofa masalan, mm larda ishlatiladi.

Ushlanish vaqti o'rniga ba'zan ushlanish hajmi (ushlangan hajm) ishlatiladi. Ushlanish hajmi muayyan moddaning barchasini kalonkadan olib chiqa oladigan XF ning hajmi (V) bo'lib, uning miqdori siljish tezligiga bog'liq va qiymati ushlanish vaqtini ana shu tezlikka ko'paytmasiga teng:

$$V = \tau \cdot v.$$

Ushlanish (sekinlashish) koeffitsiyenti R – muayyan komponentni xromatografik kolonka bo'ylab siljish tezligini *w* tashuvchi gaz oqimining harakat tezligi *v* ga nisbatiga teng.

$$R = \frac{w}{v}$$

$W = \frac{L}{\tau}$ va $v = \frac{L}{\tau_0}$ (bunda L kolonka uzunligi, τ–muayyan komponentning ushlanish vaqti, τ_0 – sorbsiyalanmaydigan komponentning chiqish vaqti bo'lgani sababli:

$$R = \frac{\tau_0}{\tau}.$$

Sig'im koeffitsiyenti k-muayyan komponent tuzatilgan ushlanish vaqti $\tau = \tau - \tau_0$ ni τ_0 nisbati

$$k = \frac{(\tau - \tau_0)}{\tau_0},$$

K – qanchalik katta bo'lsa, tarkibiy qismni QF da ushlanish vaqti shunchalik katta bo'ladi.

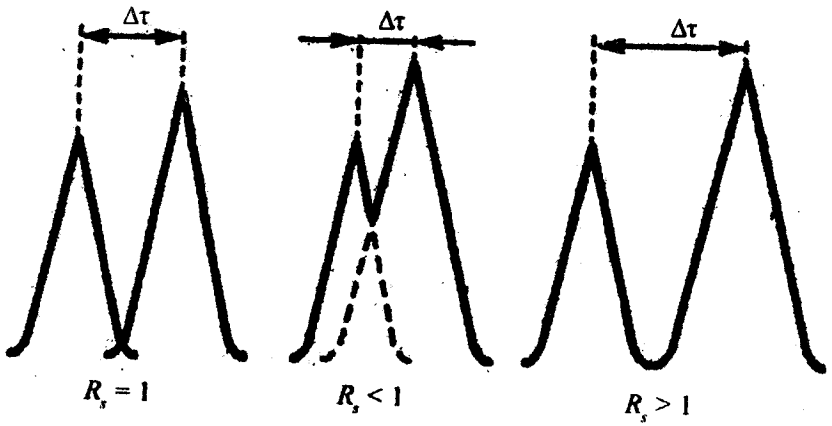
Ajralish omili. Kalonkaning samaradorligi

Ikki xil moddaning ajralish omillari ajralish darajasi va koeffitsiyentidan iborat. Xromatografik kolonkaning samaradorligi nazariy likopchalar soni va nazariy likopchaga ekvivalent bo'lgan kattalik bilan tavsiflanadi.

Ajralish darajasi R_s (cho'qqilarning bir-biridan ajralganligi) xromatogrammadagi ikkita cho'qqining o'zaro ajralishining miqdoriy tavsifi bo'lib, quyidagicha (9.8) hisoblanadi:

$$R_s = \frac{2\Delta\tau}{a(1) + a(2)} = \frac{\Delta\tau}{a(1)_{1/2} + a(2)_{1/2}}, \qquad (9.8)$$

bunda $\Delta\tau = \tau_2 - \tau_1$ – ajratilayotgan 1- va 2- komponentlarning ushlanish vaqtlarini ayirmasi; a(1) va a(2) – cho'qqilarning kengliklari; $a(1)_{1/2}$ va $a(2)_{1/2}$ – cho'qqilarning yarim kengliklari



9.3-rasm. **R_s – turli qiymatlarida xromatogramma cho'qqilarining ajralishi Δτ.**

Agar $R_s<1$ bo'lsa ikki xil moddaning ajralishi to'liq bo'lmaydi. $R_s>1$ bo'lganda, aralashmaning ikki komponenti to'liq ajraladi (9.3-rasm). Cho'qqilarning ajralishi Δτ xromatografik kolonka uzunligiga to'g'ri mutanosib va cho'qqilar yarimkengliklari yig'indisi L ni kvadrat ildiz qiymatiga to'g'ri mutanosib

$$[a(1)_{1/2}+a(2)_{1/2}] \sim \sqrt{L}\,.$$

Shuning uchun kolonka uzunligi L ortgan sari ajralish omili R_s ortadi, ammo shuning bilan birga tahlil vaqti ham ortadi.

GSX sida moddalarning bir-biridan ajralish darajasi ajralish koeffitsiyenti α va nazariy likopchalar soni n kabi xromatografik omillarga bog'liq.

Ajralish koeffitsiyenti α – (9.9) formuladan hisoblanadi:

$$\alpha = \frac{\tau_2 - \tau_0}{\tau_1 - \tau_0} = \frac{K_2}{K_1}, \qquad (9.9)$$

bunda τ_1 va τ_2 – 1- va 2- komponentlarning ushlanish vaqti; τ_0 – sorbsiyalanmaydigan komponentning ushlanish vaqti. K_1 va K_2

mos ravishda 1- va 2- komponentlarni taqsimlanish koeffitsiyentlari (9.6).

Ajralish koeffitsiyenti QF ni ajratilishi lozim bo'lgan ikki komponentga nisbatan selektivligini va ularga tegishli cho'qqilarni xromatogrammada joylashuvini tavsiflaydi. Ajralish koeffitsiyenti α va ajralish darajasi R_s quyidagi tenglikka muofiq bog'langan (9.10):

$$R_s = \frac{\alpha - 1}{\alpha} \cdot \frac{n^{1/2}}{4} \qquad (9.10)$$

bunda *n*–nazariy likopchalar soni. Agar α=1 bo'lsa, R_s=0, ya'ni xromatografiyalanayotgan moddalar bir-biridan ajralmaydi.

α ning qiymati qanchalik katta bo'lsa, xromatogrammadagi cho'qqilar bir-biridan shunchalik yaxshi va to'la ajraladi.

Nazariy likopchalar soni *n*. Xromatografiyalash jarayonida aralashma komponentlarining QF va XF larning bo'linish chegarasidan o'tishi sodir bo'ladi. O'tishlar soni qanchalik ko'p bo'lsa, aralashma komponentlari shunchalik to'liq ajraladi. O'tishlar soni xromatografik kolonka samaradorligini tavsiflaydi.

Muayyan moddani XF va QF orasida sorbsiya ↔ desorbsiya muvozanati o'rnatiladigan kolonkadagi hudud (rektifikatsiya nazariyasida rektifikatsiya kolonkalari uchun qo'llanilgan atamaga monand) ***nazariy likopcha*** deb ataladi. Ajratiluvchi modda mazkur likopchalarda taqsimlanadi.

Nazariy likopchalar soni *n* (9.11) formula asosida hisoblanadi:

$$n = 5{,}54(\tau/a_{1/2})^2, \qquad (9.11)$$

bunda τ – aralashmadagi muayyan komponentning ushlanish vaqti (yoki ushlanish uzunligi), $a(1)_{1/2}$ – cho'qqining yarimkengligi, har ikki ko'rsatkich bir xil birliklarda ifodalanadi.

Nazariy likopchalar soni qanchalik katta bo'lsa, xromatografik kolonka ishining samaradorligi shunchalik yuqori bo'ladi.

Nazariy likopchalar soni bir necha yuzdan bir necha minggacha bo'lishi mumkin.

Xromatografik kalonkaning uzunligi L nazariy likopchalar soni n bo'lsa (9.12) formuladan hisoblanadigan H

$$H = \frac{L}{n}$$

nazariy likopchaga ekvivalent balandlik NLEB deb ataladi. NLEB qanchalik kichik bo'lsa, kolonkadan chiqqan komponent hududi (bandi) shunchalik aniq ajralgan bo'ladi.

Yuqorida bayon etilganidek H va n aralashma tarkibiy qismlarini ajratadigan xromatografik kalonkaning samaradorligini tavsiflaydi. n-qanchalik katta va H qanchalik kichik bo'lsa, muayyan tarkibiy qismni aralashmadagi boshqa tarkibiy qismlardan ajralish hududi shunchalik to'liq bo'ladi.

NLEB mo'tadil holatlarda ~1,5 mm dan ortmaydi, ba'zan biroz katta bo'lishi ham mumkin.

GSX ning maksimal samaradorligini – ajratiluvchi komponentdan hosil bo'ladigan signalning kengayib ketmasligini ta'minlaydigan nazariy yondashuvlar ishlab chiqilgan. Bunda girdob va molekular diffuziya, sistemaning modda massasini ko'chishiga qarshiligi va boshqa omillar ta'siri hisobga olingan. Ana shu yondoshuvlar asosida NLEB Van-Deemter (9.13) tenglamasida hisoblanadi:

$$\text{NLEB}=H=A+B/v+Cv \qquad (9.13)$$

bunda A, B, C – mos ravishda girdobli diffuziyani, molekular diffuziyani va sistemaning modda massasini ko'chishiga qarshiligini hisobga oluvchi koeffitsiyentlar; v – tashuvchi gaz (elyuent) oqimining chiziqli tezligi.

(9.13) tenglama xromatografik jarayon samarasini tashuvchi gaz oqim tezligiga bog'liqligini ifodalaydi.

Aralashma tarkibiy qismlarini ajralishiga haroratning ta'siri. Xromatografik ajralish jarayoniga harorat katta ta'sir ko'rsatadi. Harorat ortganda bug' gazli XF dagi molekulalar harakatining o'rtacha tezligi ortadi, natijada bir komponentning «qochayotgan» va «orqada qolayotgan» zarralari tezliklarining farqi kamayadi. Ajratiluvchi

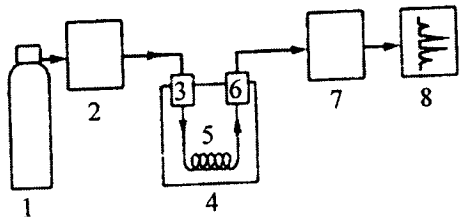
moddalarning hududlari (xromatogrammadagi bandlari) ingichkaroq bo'ladi. Ajralish samarasi ortadi. Biroq harorat ortganda xromatografik kolonkaning selektivligi kamayadi.

Nisbatan past (~200–250°C) haroratda uchuvchan moddalar: ba'zi uglevodorodlar, spirtlar, efir moylari aniqlanadi. Nisbatan yuqori haroratlarda (~250–400°C) fenollar, yuqori molekular spirtlar, yog' kislotalari ajratiladi va aniqlanadi. Ba'zan ajralish jarayoni xromatografik kalonka haroratini sekin oshiradigan, programmalashtirilgan haroratda bajariladi. Avval aralashmadagi uchuvchan, so'ngra yuqori haroratda uchuvchan tarkibiy qismlar ajratiladi.

9.2.3. Usulning amaliyoti

GSX usuli uchuvchan (unchalik baland bo'lmagan haroratda bug'lanuvchi) yoki biror ta'sirot natijasida uchuvchan moddaga aylanadigan tarkibiy qismlarni ajratish va aniqlashda qo'llanadi.

Xromatografiya jarayoni turli tuzilishdagi gaz (gaz-suyuqlik) xromatograflarida amalga oshiriladi. 9.4-rasmda gaz-xromatografining blok chizmasi keltirilgan.



9.4-rasm. **Gaz xromatografining sxematik tuzilishi:**
1 – tashuvchi gaz baloni; 2 – gazni tayyorlovchi bo'lim; 3 – bug'latgich; 4 – termostat; 5 – xromatografik kalonka; 6 – detektor; 7 – kuchaytirgich; 8 – qayd etuvchi o'ziyozar asbob.

Tashuvchi-gaz (azot, geliy, argon, vodorod) ballondan (1) reduktor (gaz tezligini sozlovchi asbob) orqali, muayyan bosim ostida, gazni

tayyorlovchi bo'limga (2) kiritiladi. Bu uskunada tashuvchi gazni bosimi va oqim tezligi o'lchanadi. Aralashma bug'lanish haroratini ta'minlovchi bug'latgichga (3) mikroshpris yordamida tahlil etiluvchi na'muna kiritiladi. Bug'latgichda namuna bug'lanib,tashuvchi gaz oqimi bilan aralashib, harorati bug'latgich haroratidan biroz pastroq bo'lgan, termostatga (4) joylashgan xromatografik kolonkaga (5) kiradi.

Aralashma tarkibiy qismlar hududlariga ajralgach, elektrik signal chikaruvchi detektorga (6) kiradi. Detektorning xromatografi-yalanuvchi tarkibiy qism miqdoriga to'g'ri mutanosib bo'lgan signali kuchaytirgichda (7) kuchaytirilib, qayd etuvchi o'ziyozar asbobda, (8) qog'ozga xromatogramma holida yoziladi.

Tahlil etiluvchi namuna bug'latgichga haroratga chidamli rezina yopgichni mikroshpris ignasi yordamida teshib kiritiladi. Ba'zi xromatograflar kiritiladigan namuna miqdorini chegaralovchi dozatorlar bilan ta'minlangan. Kolonkaga kiritiladigan namunaning hajmi qo'llanadigan uslubning xususiyatiga ko'ra suyuq namunalar uchun 0,1–1 mkl, gaz holdagi namunalar uchun 0,5–5 ml ni tashkil etadi. Namunaning hajmi kattalashsa xromatografik kolonkaning samaradorligi kamayadi. Gazxromatografik kolonka diametri 0,1–5 mm bo'lgan to'g'ri, o'ralgan yoki spiral shaklidagi metall yoki shisha naylardan iborat bo'lib, uzunligi bir necha metrdan iborat bo'ladi. Ularning *ikki xil - to'ldiriladigan va kappilar* turlari bo'ladi.

To'ldirilagan kolonkalar metalldan (odatda, zanglamas po'latdan) yoki shishadan tayyorlanadi. Ichki diametri 1,5–5 mm uzunligi 1–5 metrga teng bo'lib, spiral (buralgan) ko'rinishga ega. Bu naychalar, sirtiga suyuq QF qatlami o'rnatilgan, asos bilan to'ldirilgan bo'ladi.

Kapillar kolonka shisha (odatda, kvars shishasi) dan yasalgan naycha bo'lib, uning ichki yuzasi suyuq QF ning yupqa qatlami bilan qoplangan bo'ladi. Kalonka ichki yuzasining o'zi qattiq asos vazifasini bajaradi. Kapillar kolonkalarning uzunligi bir necha o'n metrdan bir necha yuz metrgacha, ichki diametri 0,1 dan 0,6 mm gacha bo'lishi mumkin. Kapillar kolonkalar ko'p tarkibiy qismli aralashmalarning samarali ajralishini ta'minlaydi.

Qattiq asos yuqori mexanik mustahkam, kimyoviy inert bo'lib, adsorbsion faolligi kam bo'lmog'i lozim. Xromatografiyalanayotgan moddalar qattiq asos yuzasidagi suyuq QF da erib qattiq asosga sorbsiyalanmasligi lozim.

Qattiq asos zarralarining mo'tadil o'lchami 0,1–0,5 mm bo'lib, ularning solishtirma sirti 100–1000 m^2 ni tashkil etadi. Qattiq asos ashyosi sifatida kremniy oksidi (diatomit, kizelgur shaklidagi – sferoxromlar, xromotonlar, xezosorblar va selitlar), aluminiy oksidi, ftoruglerodlar (teflon polixrom), polistirol, stirolning divinilbenzol bilan sopolimerlari (polisorblar), shisha sharchalar, suyuqlantirilgan kvars qum, grafitlangan qurum (karboxrom), natriy xlorid kristallari va boshqalar ishlatiladi.

QF sifatida qaynash harorati yuqori bo'lgan, uchuvchan bo'lmagan, kam qovushqoq, qutubliligi va kimyoviy tabiati turlicha bo'lgan suyuqliklar – zanjirida 10 dan 30 gacha uglerod atomi tutgan uglevodorodlar (toza holda yoki aralashmasi) polisiloksanlar (silikonlar), poliglikollar (masalan, polietilenglikoladipinati), poliefirlar, amidlar, aminlar, yog' kislotalari va boshqalar ishlatiladi. Suyuq QF ning o'nlab, hatto yuzlab variantlari ishlab chiqilgan.

Suyuq QF qattiq asosning 1–20 foizini (ko'pincha 5 dan 10 % gacha) tashkil etadi. Qattiq asos sirtiga QF tegishli erituvchida eritilgan holda shimdiriladi va erituvchisi bug'latib yuboriladi.

Masalan, QF sifatida qo'llanadigan polietilenglikoladipinatni qattiq asos sirtiga o'rnatish uchun, o'lchami 0,15–0,25 mm bo'lgan xromosorb zarralari, ular massasini ~15% miqdorida polietilenglikoladipinatni atsetondagi, eritmasiga qo'shiladi. Aralashma suv hammomida bug'latiladi. Shu tarzda QF o'rnatilgan qattiq asos, atseton hidi yo'qolib ketguncha ~80–100^0 C da quritiladi. Shundan keyin sorbentli zarralar xromatografik kolonkani to'ldirish uchun tayyor bo'ladi.

Yangi kolonka tayyorlangan sorbent bilan to'ldirilgach, bir necha soat davomida tashuvchi gaz oqimida kolonka ishlaydigan haroratdan ~10–30^0 yuqori haroratda toblanadi.

Kolonka termostatining harorati qo'llanilayotgan QF ishlatilishi mumkin bo'lgan haroratdan ortib ketmasligi kerak.

Detektor kolonkadan chiqayotgan XF tarkibidagi ayrim komponentlarni qayd etuvchi asbob.

Gaz xromatograflarda detektorlarning har xil turlari ishlatiladi. *Noselektiv detektorlar* – termokonduktometrik (issiqlik o'tkazuvchanlikni o'lchashga asoslangan katarometrlar), ionlashtiruvchi alangali, elektrokimyoviy (elektrokonduktometrik) detektorlar hamda termoionli, elektron tutuvchi, alanga – fotometrik *seliktiv* detektorlar. Noseliktiv detektorlarda hosil bo'ladigan signal ajratiluvchi komponentlarning kimyoviy tabiatiga bog'liq emas, seliktiv detektorlarda esa ajratiluvchi moddalarning tabiatiga bog'liq.

Amaliyotda ko'proq noselektiv detektorlar – katarometrlar, ionlashtiruvchi alangali detektorlar ishlatiladi.

Katarometrlarda bir-biridan ajratilgan ikkita bir xil volfram yoki platina simlar bo'lib, ulardan elektr toki o'tkaziladi. Simlardan bittasi *toza tashuvchi gaz oqimiga,* ikkinchisi *XF oqimiga* o'rnatilgan. Ikkala gaz oqimlarining tarkibi farqli bo'lgani bois (XF oqimida ajratiluvchi tarkibiy qismlar bo'lgani sababli) simlarning sovutilish darajasi turlicha bo'ladi. Katarometrga o'rnatilgan simlarning elektrik qarshiligi haroratga bog'liq bo'lgani uchun toza tashuvchi gaz va XF oqimlariga qo'yilgan simlarning elektrik qarshiliklari farq qiladi, ana shu farq tahlil etilayotgan aralashmadagi tarkibiy qismlarning miqdoriga to'g'ri mutanosib. Hosil bo'lgan potensial farqi kuchaytirilib, o'ziyozar asbob tasmasiga xromatogramma ko'rinishida yoziladi.

Katarometrlarning sezgirligi tashuvchi gaz tabiatiga bog'liq: argon, uglerod oksidi, azot uchun 10^{-5} g aniqlanuvchi moddani tashkil etsa, vodorod yoki geliy gazlarida – 10^{-6}–10^{-7} grammga teng.

Issiqlik o'tkazuvchanlikka asoslangan detektorlariga nisbatan, ionlashtiruvchi alangali detektorlarning sezgirligi yuqori. Bu detektorning ish tamoyili quyidagicha. XF tarkibidagi komponentlar ajralgach, xromatografik kolonkadan chiqib, elektrodlar orasiga o'rnatilgan vodorod lampasining alangasiga keladi. XF dagi organik moddalar alangada yonib ionlashgan mahsulotlar hosil qiladi. Natijada elektrodlar orasidagi tok ortadi. Elektr o'tkazuvchanlikning ortishi kuchaytirilib registratorning o'ziyozar uskunasida xromatogramma ko'rinishida qayd etiladi.

Ionlashtiruvchi alangali detektorning sezgirligi 10^{-9}–10^{-10} g. Ammo bu detektorlar vodorod alangasida ionlashmaydigan moddalar borligini sezmaydi.

Elektrokimyoviy (elektrokonduktometrik) detektorning ish tamoyili quyidagicha: kolonkadan chiqgan XF harorati ~700–800°C ichida mis oksidi CuO bo'lgan hududiga kiradi. XF dagi organik modda yonadi. Yonish mahsulotlari CO_2, SO_2 suvga yutiladi, natijada suvning elektr o'tkazuvchanligi ortadi. Elektr tokining o'zgarishi kuchaytirilib, registratorning o'ziyozar uskunasida xromatogramma sifatida qayd etiladi.

Selektiv detektorlar yanada sezgir bo'lishi mumkin. Masalan, tarkibida azot, fosfor bo'lgan birikma borligini sezuvchi termoionli detektor aniqlanuvchi moddaning 10^{-12}–10^{-14} g miqdorini sezadi.

Galogenli, metallorganik, ko'p yadroli aromatik birikmalarni aniqlovchi elektron tutuvchi detektor sezgirligi 10^{-12}–10^{-14} g.

XF dagi tarkibiy qismning vodorod alangasida atomlarga parchalanganda nurlanish intensivligini o'lchashga asoslangan alanga-fotometrik detektorlar (394±10 nm to'lqin uzunligida) oltingugurtli yoki (526±10 nm to'lqin uzunligida) fosforli birikmalarni 10^{-12}–10^{-13} g sezgirlikda aniqlash imkonini beradi.

Yuqorida bayon etilganidek, detektorda qayd etilgan signal kuchaytirilib, registratorning o'ziyozar uskunasida qog'ozga xromatogramma ko'rinishida yoziladi. Zamonaviy xromatograflar xromatogrammalarni tahlil etib, monitor ekranida ko'rsatuvchi ma'lumotlar majmuasiga ega bo'lgan kompyuter bilan jihozlangan.

GSX usulida olingan natijalarni taqdim etishda quyidagi tavsiflar: xromatograf va detektor turi; xromatografik kolonka yasalgan ashyo, kolonka uzunligi va ichki diametri; XF va QF tabiati; tashuvchi – gaz va uning oqim tezligi; bug'latgich va kolonka haroratining doimiy saqlovchi termostat harorati; tahlil uchun ketgan vaqt; xromatogrammaga ishlov berish uslubi ko'rsatiladi.

Muayyan aralashmaning tahlili uchun xromatografik tizimning yaroqliligi – xromatografik kolonkaning mo'tadil o'lchamlari va tarkibiy qismlarni ajratish samaradorligi muqaddam tekshirib turilishi zarur va muhim shart hisoblanadi.

Miqdoriy tahlil natijalarini taqdimotidan avval ularning statistik ishlab chiqish zarur.

Yuqori samarali selektiv gaz suyuqlik xromatografiyasi

GSX samaradorligi va silektivligini oshirish uchun ba'zan bug' fazali xromatografiya BFX usuli ishlatiladi. Bu usulda XF dagi inert tashuvchi – gaz suv bug'ining yoki suv bug'ini inert gaz aralashmasi bilan almashtiriladi.

QF sifatida ajratilayotgan tarkibiy qismlarga selektiv bo'lgan suyuqlik, masalan, suv-organik erituvchi yoki tuzlar kislota va asoslarning suvdagi eritmasi ishlatiladi. Shunday qilib, ikkala faza - QF va XF lar tarkibida suv bo'lib, xromatografik kolonka bo'ylab harakat davomida suv XF dan QF ga o'tadi va qattiq asos sirtidagi modda bilan suvli eritma plyonkasini hosil qiladi.

9.2.4. Xromatogrammlarning tahlil etish usullari

Ajratilgan tarkibiy qismlarni ayniyatlash guvoh modda va ushlanish vaqtidan foydalanib asosan ikki usulda bajariladi.

Guvox-moddalarni ishlatib aniqlash usuli

Ajratiluvchi tarkibiy qismlar xromatogrammasi yozib olingan sharoitda tahlil etiluvchi aralashmada borligi taxmin etilgan guvoh-moddalarning xromatogrammasi yozib olinadi va ushlanish vaqtlari qayd etilgach, ularning qiymati aralashmadan ajratilgan tarkibiy qismlar ushlanish vaqtiga qiyoslanadi. Guvoh-modda ushlanish vaqtini aralashma xromatogrammasidagi biror tarkibiy qism ushlanish vaqtiga teng kelishi ayni shu tarkibiy qism va guvoh-modda aynan o'xshashligidan dalolat beradi.

Ba'zan guvoh-modda tahlil etiluvchi aralashma namunasiga qo'shishlari (*belgi usuli*). Ana shu namuna va guvoh-moddasi bo'lmagan tahlil etiluvchi aralashma namunalari xromatogrammalari bir xil sharoitda yoziladi. Cho'qqisimon bandlar soni bir xil bo'lib,biror tarkibiy qismga tegishli cho'qqi intensivligi (balandligi) guvoh-modda kiritilmagan namuna xromatogrammasiga nisbatan balandroq bo'lsa,

bu mazkur tarkibiy qism guvoh moddaga aynan o'xshashligidan dalolat beradi.

Ba'zi turdosh moddalar bir xil xromatografik kolonka va muayyan QF da deyarli bir xil ushlanish vaqtiga ega aniqlanuvchi moddalar bo'lishi mumkin. Ayniyatlash ishonchli bo'lishi uchun xromatogrammalarni qutubliligi turlicha bo'lgan ikki yoki undan ko'p QF larda yozish kerak.

Nisbiy ushlanish usuli. Tahlil etiluvchi namunaga *solishtiriluvchi modda* qo'shib tahlil uslubida ko'rsatilgan sharoitlarga qat'iy rioya etilgan holda, aralashma xromatografiyalanadi. Nisbiy ushlanish vaqti) (9.7) formuladan hisoblanadi:

$$\tau_r = \frac{\tau - \tau_0}{\tau_s - \tau_0}$$

bunda τ_r, τ_s, τ_0–aralashmadagi mos ravishda aniqlanuvchi tarkibiy qism, solishtirilayotgan modda va sorbsiyalanmaydigan tarkibiy qismlarning ushlanish vaqtlari. Topilgan nisbiy ushlanish vaqti uslubda ko'rsatilgan qiymatga solishtiriladi.

Yuqorida bayon etilgan ikki usulni qo'llash imkoni bo'lmaganda, ajratiluvchi aralashmaning tarkibiy qismlarni ayniyatlash uchun *Kovochning ushlanish indeksi* ishlatiladi. Ushlanish indeksi tarkibi va tuzilishi yaqin moddalar ushlanish o'lchamlarini solishtirish asosida turdosh moddalarning muayyan qatorida xossalar additivligi asosida hisoblanadi. Bu usul E vitaminning sanoat namunalaridagi bir qator yot moddalarni ayniyatlashda samarali ishlatilgan.

Aniqlanuvchi modda miqdorini hisoblash

Amaliyotda ko'pincha hisoblashning quyidagi: mutloq darajalash (kalibrovka), ichki me'yorlash va ichki standart usullari qo'llaniladi. Barcha usullar xromatogrammadagi cho'qqi o'lchamlarini–balandligi yoki yuzasini o'lchashga asoslangan. Ko'pincha cho'qqisimon bandning yuzasi o'lchanadi.

Aralashmadagi tarkibiy qismlar miqdorini cho'qqi yuzasi asosida hisoblash cho'qqi yuzasining xromatografiyalangan namunadagi tarkibiy qism miqdoriga to'g'ri mutanosibligiga asoslangan:

$$S = k \cdot m, \qquad (9.14)$$

bunda S – xromatogrammadagi cho'qqining yuzasi, m – namunadagi muayyan tarkibiy qismning massasi,

k – mutanosiblik koeffitsiyenti.

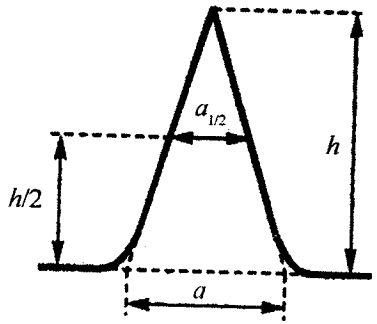
Xromatogrammadagi cho'qqi yuzasi integrator bilan o'lchanadi. Bu aniq usul bo'lib, cho'qqi yuzasining hisoblash xatoligi 1% dan kam. Integrator yo'q bo'lsa, cho'qqi yuzasi, cho'qqi balandligi, kengligi yoki yarim kengligi asosida hisoblanadi. Bunday hisobda cho'qqi yuzasining aniqlash xatoligi bir necha foizni tashkil etadi.

Xromatogrammadagi cho'qqini teng tomonli uchburchak shakliga qiyoslab, uning yuzasini quyidagicha hisoblash mumkin:

$$S = 1/2ha = ha_{1/2},$$

bunda h – cho'qqining balandligi, a – cho'qqining ostki kengligi, $a_{1/2}$ – cho'qqining yarim kengligi.

Ammo xromatogrammada cho'qqining ostki qismi biroz kengaygan (9.5-rasm). Shuning uchun amalda cho'qqining kengligini (α) emas, uning balandligi yarmisiga to'g'ri kelgan kenglik olinadi. Shunday uslubda hisoblangan cho'qqi yuzasi, uning haqiqiy yuzasidan bir necha foiz kichik bo'ladi.



9.5-rasm. **Xromatogrammadagi cho'qqi yuzasini hisoblash.**

Buning ustiga xromatogrammadagi cho'qqilar biroz nosimmetrik bo'ladi. Cho'qqi balandligini 0,1 qismida aniqlanadigan cho'qqi simmetrikligi cho'qqi yuzasini aniqlashda ishlatiladi.

Ba'zan (nisbatan kam holda) cho'qqining nisbiy yuzasi tortma usulda aniqlanadi. Buning uchun qog'ozga chizilgan xromatogrammadagi cho'qqi qaychida qirqilib tarozida tortiladi.

Mutlaq darajalash (kalibrovka usuli). Tahlil etiluvchi eritmadagi aniqlanuvchi moddaning miqdori xromatogrammadagi cho'qqining yuzasidan hisoblanadigan bo'lsin.

Har bir eritmada aniqlanuvchi modda konsentratsiyasi c_i aniq bo'lgan i ta etalon eritma tayyorlanadi. Har bir eritma xromatogrammasi bir xil sharoitda yozilib, aniqlanuvchi moddaga tegishli cho'qqining S_i yuzasi o'lchanadi. Olingan natijalar bo'yicha S_i-c_i koordinatlarda darajalash (kalibrovka) chizmasi chiziladi. So'ngra qattiyan shunday sharoitda, tahlil etiladigan noma'lum c_x konsentratsiyali eritmaning xromatogrammasi olinib, aniqlanuvchi moddaga tegishli cho'qqining S_x yuzasi hisoblanadi.

Darajalash grafigidan tahlil etilgan eritmadagi aniqlanuvchi moddaning c_x konsentratsiyasi topiladi.

Bu usulda faqat bitta cho'qqi yuzasini aniqlash nazarda tutilgan. Xromatogrammada bo'lishi mumkin bo'lgan boshqa cho'qqi yuzalari o'lchanmaydi. Shuning bilan birga bu usulda bir necha namunalarning etalon va tahlil etiluvchi xromatogrammalar qatiyan bir xil sharoitda yozilishi shart.

Ichki me'yorlash usuli. Tahlil etiluvchi namunadagi barcha tarkibiy qismlar elyuirlanadi (kolonkada qolmasdan XF tarkibida chiqadi) deb hisoblanadi va bitta xromatogrammadagi barcha cho'qqi yuzalari S_i o'lchanib, ularning yig'indisi ΣS_i hisoblanadi. (9.14) tenglamaga binoan istalgan tarkibiy qismga tegishli cho'qqining yuzasi o'sha tarkibiy qismning ajratilayotgan aralashmadagi miqdoriga to'g'ri mutanosib bo'lgani uchun berilgan (x) tarkibiy qismning aralashmadagi massa ulushini (W_x) (9.15) formula asosida hisoblash mumkin:

$$W_x = \frac{S_x}{\sum S_i} \cdot 100\% . \qquad (9.15)$$

Eng ko'p qo'llanadigan bu usulda barcha ajratiladigan tarkibiy qismlarga tegishli cho'qqilar bitta xromatogrammada, ya'ni bir xil sharoitda yozilgan bo'ladi. Bu usul qo'llanishining muhim sharti shundaki, aralashmadagi barcha tarkibiy qismlar XF bilan to'laligicha kolonkadan chiqishiga ishonch bo'lmog'i shart, shundagina cho'qqilar yuzalarining yig'indisi 100% bo'lishi mumkin.

Ichki standart usuli. Bir necha (odatda, 5 ta) etalon aralashma tayyorlanadi. Ularning har birida tarkibiy qism massasi m_i va standart m_{st} massalari aniq bo'lishi kerak. Har bir aralashma qatiyan bir xil sharoitda xromatografiyalanadi va olingan xromatogrammalarda aniqlanuvchi modda cho'qqilarining yuzalari S_i va standart moddaga tegishli cho'qqi yuzasi S_{st} aniqlanadi.

(9.14) tenglamaga muofiq xromatogrammadagi cho'qqi yuzasi muayyan modda massasiga to'g'ri mutanosib:

$$S_i = k_i m_i, \quad S_{st} = k_2 m_{st}.$$

Shuning uchun

$$\frac{S_i}{S_{st}} = \frac{k_1}{k_2}\frac{m_i}{m_{st}} = k\frac{m_i}{m_{st}}, \qquad (9.16)$$

bundagi proporsionallik koeffitsiyenti $k = k_1/k_2$ yoki uni teskari $1/k$ qiymatini *tuzatma koeffitsiyenti* deyiladi.

So'ngra tarkibida aniqlanuvchi moddaning massasi noaniq bo'lgan m_x tahlil etiluvchi eritmaga standart moddaning aniq massasi m_{st} qo'shiladi va olingan eritmani, etalon eritmalar xromatografiyalangan sharoitda, xromatogrammasi yoziladi va ikkala cho'qqi yuzalari S_x va S_{st} o'lchanadi.

Ba'zan aksincha standart eritmaga aniqlanuvchi moddaning muayyan miqdori qo'shiladi.

Olingan natijalardan S_x/S_{st} nisbat hisoblanadi.

Natijalarning yakuniy ishlovi, darajalash grafigi yoki hisoblash usulida amalga oshiriladi.

Birinchi usulda $S_x/S_{st} - m_i/m_{st}$ koordinatlarda darajalash chizmasi

chiziladi, so'ngra o'lchangan S_x/S_{st} qiymatga oid m_x/m_{st} binobarin, aniqlanuvchi moddaning m_x qiymati chizilgan grafikdan topiladi.

Ikkinchi holda (9.16) formuladan topilgan tuzatma koeffitsiyent asosida m_x/m_{st} hisoblanadi:

$$\frac{m_x}{m_{ñò}} = \frac{1}{k}\frac{S_x}{S_{ñò}}$$

so'ngra, m_{st} bilgan holda aniqlanuvchi moddaning massasi m_x topiladi.

Standart sifatida aniqlanuvchi moddaga turdosh modda ishlatiladi. S_x va S_{st} yuzalarning farqi qanchalik kam bo'lsa, xatolik shunchalik kam bo'ladi. Odatda, tahlil S_x va S_{st} qiymatlari yaqin bo'lgan hollarda qo'llanadi. Standart va aniqlanuvchi moddalarning cho'qqilari bir-biridan ajralib turishi kerak.

9.2.5. Tahlilning uyg'unlashgan usullari. Xromoto-mass-spektrometriya haqida tushuncha

Tahlilning uyg'unlashgan usullari haqida tushuncha. Ajratilgan tarkibiy qismlarning chinligini aniqlash (ayniyatlash) maqsadida GSX tahlilning turli usullari – IQ-spektroskopiya, masspektrometriya va boshqa usullar bilan birgalikda qo'llanadi.

Xromatografda ajratilgan tarkibiy qismlarning chinligini aniqlashda IQ spektroskopiya qo'llanganda, kolonkadan chiqayotgan XF detektorga yuborilmasdan sovutib, alohida ajralgan tarkibiy qism kyuvetaga yoki boshqa idishga yig'ilib, yig'ilgan suyuqlik IQ-spektrni yozib olish uchun kyuvetaga quyiladi. Kalonkadan chiqqan XF bevosita gaz kyuvetasiga yig'ib, bug'li fazaning IQ-spektrini yozish ham mumkin. Ammo xromatograf kolonkasidan ajralib chiqayotgan tarkibiy qism massasi IQ-spektrni yozib olish uchun yetmaydi. Bu muammoni yo'qotish uchun moddaning juda oz miqdori talab etiladigan mikrokyuvetalar ishlatiladi.

Xromato-mass-spektrometriya haqida tushuncha. Ajralish samaradorligi va selektivligi yuqori bo'lgan kapillar GSX ni masss-

pektrometrik usul bilan birlashtirilsa, molekulaning tuzulishi haqida mufassal ma'lumot olish mumkin.

Mazkur, uyg'unlashgan usulning mohiyati quyidagicha. Xromatografdan gazsimon holdagi tahlil etiluvchi namuna detektorga emas, mass-spektrometrga yuboriladi. U yerda elektronlar zarbasi natijasida molekulalar elektron ajratib ionlashadi. Natijada molekulalarning fragmentlashuvi – musbat ishorali turli massadagi bo'laklarga parchalanishi ro'y beradi. Ana shu musbat ishorali zarralar mass-spektrometrning elektr maydoni ta'sirida tezlatilib, magnit maydoniga kiritiladi. Magnit maydoni ta'sirida zarralar massalariga mos ravishda turlicha og'ib, oqimlarga ajraladi. Har bir oqim faqat bir xil massali zarralarni tutadi. Mass-spektrometrning detektori ana shu oqimlarni mass-spektr holida qayd etadi. Mass-spektrometrdagi jarayon kuchli vakuum ($\sim 10^{-5}$–10^{-7} mm simob ustuni)da amalga oshadi. Shuning uchun elyuat mass-spektrometrga kirishidan avval tashuvchi gaz yo'qotiladi.

Ajratilgan komponent molekulalarini ionlashtirish elektronlar oqimi ta'sirida bajariladi. Elektronlar emissiyasi ionlashtiruvchi bo'limda ishlab chiqariladi. Elektronlar energiyasi 10–100 elektronvolt oralig'ida boshqarib turiladi. Aksariyat hollarda molekulalarni ionlashtirish uchun bundan kamroq energiyali elektronlar ham kifoya qiladi. Elektronlar oqimi molekulalar bilan to'qnashib, ularning valent elektronlarini urib chiqaradi; molekulalar turli massali bo'laklarga bo'linib ketadi.

Muayyan sharoitda har bir modda molekulalari, moddaning faqat o'zigagina xos bo'lgan IQ spektri bo'lgani kabi, muayyan o'zigagina xos g'oyatda aniq bo'laklarga parchalanadi.

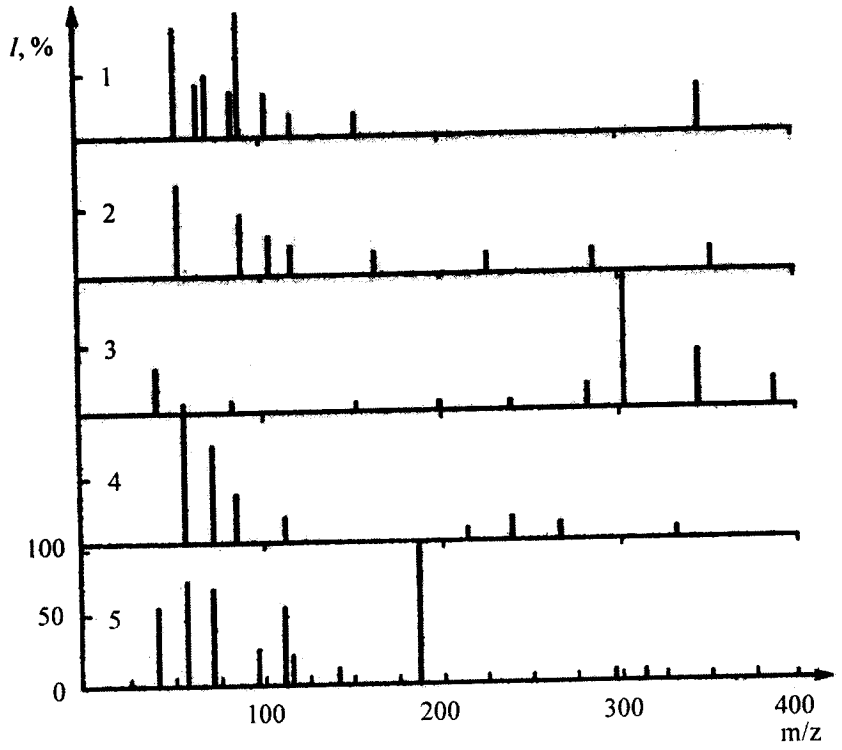
Hosil bo'lgan musbat ishorali ionlar ion oqimiga jamlanib harakati tezlatiladi. Potensiallar farqi katta bo'lgan ikki plastinka orasidan o'tayotganda ionlar o'z massasiga ko'ra turli tezlanishga ega bo'ladi.

Shundan so'ng, ionlar magnit maydoniga kiradi va u yerda ionlarni harakat trayektoriyasi massasiga muofiq ravishda turli qiyalik kasb etadi. Magnit maydoni kuchlanishini o'zgartirib, barcha ion oqimlarini muayyan izchillikda detektorga yo'naltiriladi, shunday qilib, berilgan moddaning to'liq mass-spektri yoziladi.

Detektorda qayd etilgan bo'lak (fragment) signalining uning massasidan bog'liqligini – *mass-spektr* deyiladi.

Mass-spektr ayni moddaning fundamental tavsifi hisoblanadi. Mass-spektri bir xil bo'lgan ikki xil modda mavjud emas. Moddaning izomer shakllarini mass-spektrlari ham farqli bo'ladi.

Xromato-mass-spektrometrlarning turli mass-selektiv detektorli tuzilishlari ishlab chiqarilgan.



9.6-rasm. **Texnik E–darmon dorisidagi aralashmalarni mas-spektrlari (m/z-massani m zaryadga z nisbati; z=1):**

I–nisbiy intensivlik. 1–izofitol; 2–digidro-izofitol; 3–trimetilgidroxinon diatsetatining dimeri $C_{22}H_{26}O_6$ 4 -2.6.10. 13.16.20 geksametilucheykozan, 5–3, 7, 11, 15 – tetrametilgeksadekandiol-1, 3.

9.6-rasmda bir birikmani mass-spektri misol tariqasida keltirilgan.

Olingan mass-spektrni standart moddalar mass-spektrlariga solishtirish uchun mass-spektr atlaslari mavjud. Usulning sezgirligi -10^{-3}–10^{-12} g/sm^3, aniqlash xatosi ± 3% dan oshmaydi.

Ammo aralashmada ikkitadan ko'p modda bo'lsa natijaviy mass-spektr shunchalik murakkablashadiki, uni ishonchli tahlil etish mushkul bo'ladi.

Xromato-mass-spektrometriya tahlil etiluvchi turli obyektlar komponentlarining chinligini aniqlashda, masalan, texnik va dori shaklidagi E vitaminining tarkibidagi yot moddalarni aniqlashda qo'llanadi.

9.2.6. Gaz suyuqlik xromatografiyasining qo'llanishi

GSX turli aralashmalarni ajratishda, jumladan optik izomerlarni ajratishda, moddalar chinligini aniqlashda va ularning miqdoriy tahlilida ishlatiladi.

Farmakopeya tahlilida GSX dori shakllarni va substansiyalarning sifatini nazorat qilishda, ko'pincha preparat olinishida uning tarkibida qolgan uchuvchan erituvchilar qoldig'ini aniqlashda ishlatiladi. Masalan, pilokarpin va sotanol gidroxloridlar, spirobromin tarkibidagi atseton va metanolni; piratsetamdagi metanolni; kalgel va meloksikamdagi etanolni; amiodoron, flukonazoldagi izopropanolni; kamfora, bromkamforada, E vitamini va boshqa shakllari va substansiyalaridagi yot moddalarni aniqlashda ishlatiladi.

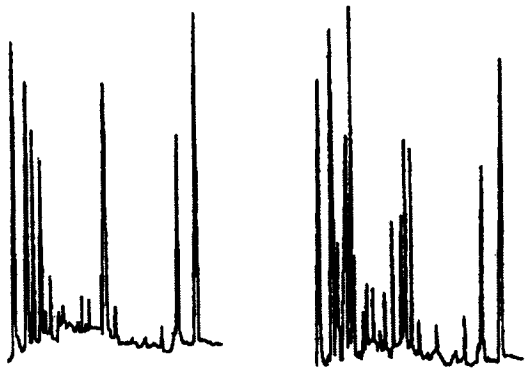
Kapillar GSX usulida biologik muhitlar – qon, siydik, so'laklardagi *metabolik tarkiblar* aniqlanadi. Bunday murakkab obyektlar xromatogrammasida o'nlab tarkibiy qismlarning cho'qqilari bo'lib, u yoki bu cho'qqi qaysi moddaga tegishli ekani har doim ham ma'lum emas. Shu sababdan muhit holatini tavsiflash uchun ayrim cho'qqilar emas, (balki) xromatogramma to'laligicha e'tiborga olinadi. Xromatogrammadagi cho'qqilar majmuasi biologik muhitning muayyan turini tavsiflaydi.

Xromatogramma qiyofasi – cho'qqilar soni, shakli, bir biriga nisbatan joylashuvi haqidagi jamlanma ma'lumot bo'lib, tahlil etiluvchi

ko‘p komponentli murakkab aralashmaning tabiati, tarkibini, o‘ziga xosligini tavsiflovchi ma’lumotlar yig‘indisidir. Xromatogramma qiyofasi faqat bitta tahlilda olinadi, barcha moddalar qat’iyan bir xil sharoitda xromatografiyalanadi va ajralgan har bir moddani baholash imkonini beradi.

Misol sifatida 9.7-rasmda sog‘lom (a) va kasal (b) odam peshobining xromatografik qiyofalari keltirilgan. Keltirilgan qiyofalar farqli.

Qiyofa tusiga ko‘ra davolashning o‘ziga xos xususiyatlari va samarasi haqida fikr yuritish mumkin.



9.7-rasm. **Sog‘lom (a) va kasal (b) odam peshobining xromatografik steroidli qiyofasi.**

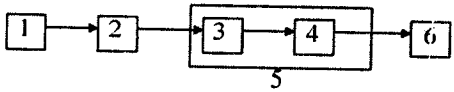
Xromatografik qiyofalar tarkibida juda ko‘p tarkibiy qismlari bo‘lgan turli obyektlarni o‘ziga xosligi yoki o‘xshashligi haqida fikr yuritishga imkon beradi.

9.3. YUQORI SAMARALI SUYUQLIK XROMATOGRAFIYASI

GSX ning ko‘pgina afzalliklaridan qat’i nazar, molar massasi yuqori (~300 dan katta). uchuvchan bo‘lmagan, termik beqaror, ionogen birikmalarni ajratish va aniqlashda qo‘llab bo‘lmaydi. Yuqori

samarali suyuqlik xromatografiyasi – YuSSX bu nuqsondan xoli.

Yuqori samarali suyuqlik xromatografiyasi yoki yuqori bosimli suyuqlik xromatografiyasi, GSX-tamoyillariga asoslangan bo'lib, bunda XF sifatida tashuvchi gaz o'rniga xromatografik kolonkadagi suyuq QF bilan aralashmaydigan suyuqlik oqimi ishlatiladi. Shunday qilib, YuSSXda o'zaro tutashgan fazalarning (QF va XF) ikkalasi ham suyuqlikdan iborat. Tarkibiy qismlarning ajralishi ularni QF va XFlarda turlicha taqsimlanish koeffitsiyentiga ega ekanligiga asoslangan. Xromatografik kolonka xona haroratida ishlashi mumkin, bu esa oqsil, aminokislota va boshqa termik beqaror birikmalarni aniqlash imkonini beradi. Ajratiluvchi moddalarning molar massasi – 2000 gacha bo'lishi mumkin. 9.8-rasmda suyuqlik xromatografining (blok sxemasi) tuzilishi tasvirlangan.



9.8-rasm. **Suyuqlik xromatografining tuzilish chizmasi:**
1 – erituvchi quyilgan idish; 2 – suyuqlikni katta bosim ostida yuboruvchi nasos; 3 – namuna kiritiladigan qism; 4 – xromatografik kolonka; 5 – termostat; 6 – detektor, kuchaytirgich va o'zi yozar asbob qurilmasi.

Zanglamas po'latdan yoki boshqa ashyodan tayyorlangan, erituvchi quyiladigan idishning (1) hajmi taqriban 1 dm^3. Nasos (2) birinchi idishdagi suyuq fazani kolonkaga bosim ostida yuborishga xizmat qiladi. U suyuqlikni kolonkaga yuqori bosimda -100–500 atm, 10 ml/ min tezlikda kirishini ta'minlaydi. Nasos va kolonka orasiga teshiklari ~10 mkm bo'lgan filtr qo'yilgan.

Mikrokolonkali suyuqlik xromatograflarida 10–20 atmosferali kichik bosimda ishlaydigan nasos qo'yilgan.

Tahlil etiluvchi namuna maxsus qurilma (3)ga kiritiladi. -120 atmosferadan ortiq bosimda namunani shpris bilan kiritish mushkul, shuning uchun ko'p yo'llik maxsus kranlar ishlatiladi. Kiritiladigan namunaning hajmi 0,05–50 mkg tashkil etadi.

Analitik xromatografik kolonka (4), odatda, ichki diametri 3–8 mm, uzunligi 10–25 sm bo'lib, (undan uzunroq bo'lishi ham mumkin), zanglamas po'latdan yasaladi. Bukilmagan to'g'ri kolonka ishlatish maqsadga muofiq.

Mikrokolonkali suyuqlik xromatograflarida qisqaroq ichki diametri 1–2 mm yoki undan kichik kolonkalar ishlatiladi.

Xromatografik kolonka va namuna kiritiladigan qurilma, berilgan haroratni ± 0,1°C aniqlikda ta'minlovchi, termostat (5)ga joylashgan.

Termostatning ishchi harorati suyuq XFni muzlash va qaynash haroratlari oralig'ida, ko'pincha – 20–50°C bo'ladi.

6-uskunalar tizimida detektorning maxsus turlaridan biri joylashgan. Detektorlarni spektrofotemetrik, (doimiy yoki o'zgaruvchan to'lqin uzunlilik), refraktometrik, adsorbsion-termometrik, fluorimetrik va boshqa turlari qo'llanadi.

Detektorlar ikki turli bo'ladi. Birinchi tur detektorlar erituvchi xossasini (masalan, nurning sindirish ko'rsatgichi) o'zgarishiga sezgir, detektorlarning ikkinchi turi erigan modda xossasiga sezgir bo'ladi. Masalan, spektrofotometrik detektorlar yuqori sezgir va selektivdir.

Detektordan chiqqan signal GSX sidagi kabi kuchaytirilib, o'zi yozar asbob qog'ozida xromatogramma holida qayd etiladi.

Sirtiga suyuq QF-ning yupqa plyonkasi o'tqazilgan qattiq tashuvchi zarralari bilan to'ldirilgan xromatografik kolonkalar ishlatiladi. Qattiq tashuvchi zarralarining o'lchami 5–10 mkm. Ular g'ovak sirtli ashyolar – yuzasi gidroksillangan yoki sirtiga turli funksional gurular payvandlangan silikagel, alyumogel. g'ovak shisha, polimer sorbentlardan tayyorlanadi.

Kolonka yuqori bosim ostida to'ldiriladi. Shuning uchun kolonkaning ichidagi zarralar zich joylashgani sababli aralashma tarkibiy qismlarini bir-biridan ajralish yuqori samarali bo'ladi.

Sorbent zarralarining sirtiga o'tkazilgan suyuq QF ning massasi 0,25–1,5% ni tashkil etadi.

Odatda, qutbli moddalarni ajratish uchun qutbli QF va kam qutbli XF ishlatiladi. Qutbsiz moddalarni ajratish uchun qutbsiz QF va qutbli XFlar ishlatiladi.

Suyuq QF sifatida turli suyuqliklar masalan: *ββ'-oksipropionitril* – fenollar, peroksidlar, aromatik aminlar, spirtlar hamda uglevodlar, alkaloidlar, steroidlarni ajratishda ishlatiladi; XF – siklopentan, geksan, geptan, xloroform.

Uchetilenglikol – spirtlar, peroksidlar, tarkibida OH-guruhi bo'lgan birikmalarga selektiv; XF – yuqoridagi kabi.

Sianoetilsilikon – sulfamid hosilalari, aminobirikmalar va boshqalarni ajratishda qo'llandi; XF – tetragidrofuran, izopropanol.

Suyuq QF oz bo'lsada XFda qisman erigani sababli uning oz miqdori XFga qo'shilib chiqishi mumkin. Xususan, XF harakat tezligi oshirilganda QF mexanik ko'chib XF tarkibida siljish ehtimoli kuchayadi. Shuning uchun sorbent zarralari sirtiga kimyoviy bog'langan QF, masalan kremniy organik polimerlar bilan kimyoviy bog'langan qattiq sorbent ishlatiladi.

YuSSX ning *normal fazali* hamda *teskari fazali* variantlari mavjud. Birinchi holda QFning qutbligi XF qutbligidan katta, ikkinchi holda, aksincha – QF qutbligi XF qutbligidan kichik.

Teskari fazali variantda sirtiga gidrofob guruhlar payvanlangan qattiq tashuvchi ishlatiladi. Bu usulda XF sifatida quyimolekular spirtlarni yoki atsetonitrilning suv bilan aralashmasi ishlatiladi.

YuSSX turli tuman moddalar: optik faol birikmalar, oqsillar, nuklein va aminokislotalar, polisaxaridlar, bo'yoqlar, portlovchi moddalar, biologik muhitlar, dori preparatlar va boshqalarni ayniyatlash, ajratish va aniqlashda keng qo'llaniladi.

Bu usul biologik normadan patologik chetlanish holatlarida tibbiy-biologik obyektlarning qiyofali xromatografik tahlilini o'tkazishda qo'llanadi.

Dori substansiyalari va dori shakllari sifatini texnologik va farmakopeya nazoratida YuSSX, farmakologik faol moddalar, yordamchi tarkibiy qismlar, begona aralashmalarni aniqlashda asosiy usul hisoblanadi.

Masalan, YuSSX usulida: aldakton, amizol, natriy valproat, gliboral, natriy diklofenak, kozaar, kofein, lidokain gidroxlorid, meloksikam, mesalazin, paratsetamol, pilokarpin gidroxlorid, piratsetam, flukonazol va qator boshqa dori vositalari tahlil etiladi.

9.4. IX BOBGA DOIR MISOL VA MASALALAR

9.4.1. Misollar

1. Mis(II) va temir (III)ni ionalmashinish xromatografiya usulida ajratib, misni titrimetrik va temirni fotometrik usulda aniqlash. Suvli eritmada birga mavjud bo'lgan *mis(II) va temir (III)larni* kationitda (masalan, KU-2 kationitida) ajratish mumkin. Xromatografik kolonka to'ldirilgan kationit, avval kolonkadan 1 mol/dm^3 konsentratsiyali HCl eritmasi o'tkazib, H^+ shaklga keltiriladi. Kationit kislota eritmasi bilan yuvilganda, sorbentda bo'lishi mumkin bo'lgan barcha kationlar H^+ ioniga almashib eritmaga o'tadi va uning tarkibida kolonkadan chiqib ketadi. Shundan keyin kolonkadan distillangan suv o'tkaziladi.

*Mis(II) va temir (III)*ni bir-biridan ajratish uchun ularning zaryadlari qarama-qarshi ishorali kompleks birikmalarga o'tkaziladi. Buning uchun eritmaga sulfosalitsil kislota va ammiak qo'shiladi. Bunday sharoitda *mis(II)* musbat ishorali $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ kation kompleksni, *temir (III)* esa sulfosalitsilatli anion kompleksni hosil qiladi. Sulfosalitsilatli kompleksning tarkibi va zaryadi sulfosalitsil kislota konsentratsiyasi va muhitning pH qiymatiga bog'liq. Tahlil o'tkaziladigan sharoitda tarkibida uchta sulfosalitsilat anioni bo'lgan *temir (III)*ning sariq rangli, yutilish spektridagi maksimumi 416 nm da bo'lgan, anionli kompleksi hosil bo'ladi.

Hosil bo'lgan eritma H^+-shakldagi kationit to'ldirilgan kolonkadan o'tkazilganda $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ kationlari kationitda sorbsiyalanib, ushlanib qoladi, manfiy zaryadli sulfosalitsilatli *temir (III)* komplekslari XF tarkibida kolonkadan chiqib o'lchov kolbasiga yig'iladi. So'ngra, kolonkadan bir necha marta sulfosalitsil kislota va ammiak aralashmasi o'tkaziladi va elyuat o'sha o'lchov kolbaga yig'iladi. So'ngra distillangan suv bilan kolba belgisigacha suyultirib, tarkibida barcha *temir (III)* ionlari yig'ilgan sariq rangli eritma hosil qilinadi.

Kolonkada ushlanib qolgan *mis (II)* HCl eritmasi bilan elyuirlanadi va elyuat boshqa o'lchov kolbasiga yig'iladi. Buning uchun, kolonkadagi tarkibida *mis (II)* tutgan kationitdan, HCl ni 4 mol/dm^3 konsentratsiyali eritmasi o'tkaziladi.

So'ngra kolonka bir necha marta distillangan suv bilan yuvilib chayindi suvlar ham o'sha, Cu(II) yig'ilgan, o'lchov kolbasiga yig'iladi. Elyuirlash jarayonida *mis (II)* ning ammiakli kompleksi parchalanib *mis (II)* xloridli komplekslar holida elyuirlanadi.

Elyuat va chayindilar yig'ilgan suyuqlik o'lchov kolbasining belgisigacha suyultiriladi. Shunday qilib, tarkibida ajratilgan barcha *mis (II)* ionlarini o'zida jamlagan eritma olinadi.

Eritmadagi *mis (II)*ning miqdori iodometrik titrlash usulida aniqlanadi. Buning uchun tarkibida *mis (II)* bo'lgan eritmaning alikvota qismiga 10% KI eritmasidan ortiqcha qo'shiladi va neytral sharoitda quyidagi reaksiya borishi uchun bir necha daqiqa kutiladi:

$$2\,Cu^{2+} + 2I^- \rightarrow 2Cu^{+} + I_2$$

Cu^{2+} ionlariga ekvivalent miqdorida hosil bo'lgan molekular yod, kraxmal indikatori ishtirokida ko'k rang yo'qolguncha, natriy tiosulfatning standart eritmasi bilan titrlanadi:

$$I_2 + 2Na_2S_2O_3 = 2NaI + Na_2S_4O_6$$

Temir (III) miqdorini fotometrik usulda aniqlash mumkin. Masalan, fotoelektrokolorimetrning binafsha yoki ko'k nursuzgichida tahlil etiluvchi eritmaning optik zichligini solishtirma eritma-distillangan suvga nisbatan o'lchab aniqlanadi.

Tahlilning o'tkazish uslubi. 1) Xromatografik kolonkani ishga tayyorlash. Ostida kran bo'lgan shisha trubka yoki byuretkadan iborat xromatografik kolonka H-shakldagi KU-2 kationit bilan to'ldiriladi. Kolonkadan (daqiqada 1–2 ml tezlikda) HCl kislotasining 1 mol/dm^3 konsentratsiyali eritmasidan 20 sm^3 o'tkaziladi. So'ngra kolonkadan o'shanday tezlikda 20 sm^3 distillangan suv o'tkaziladi. Kolonkadagi suyuqlik kationit sathidan 1–2 sm yuqori bo'lishini kuzatib turish lozim.

2) Mis (II) va temir (III) ni ajratish. Kimyoviy stakandagi, tarkibida Cu(II) va Fe(III) ionlari bo'lgan, 10–15 sm^3 tahlil etiluvchi eritmaga byuretkadan sulfosalitsil kislotaning 10% li eritmasidan 5 sm^3, 10% li ammiak eritmasidan 10 sm^3 qo'shiladi. Eritma rangi to'q yashil rangga bo'yaladi. Olingan eritma kationit kolonkasidan soniyaiga 1–2 tomchi tezlikda (elyuatning tomchilab chiqish tezligi) miqdoran o'tkaziladi. Temir (III) bo'lmagan elyuatning dastlabki ~10 sm^3 ni darajalangan probirkaga yig'ib tashlab yuboriladi. So'ngra barcha elyuat hajmi 50 sm^3 bo'lgan o'lchov kolbasiga yig'iladi. Tahlil etiluvchi eritmani kolonkaga to'liq o'tganligiga ishonch hosil qilish uchun, tahlil etiluvchi eritma turgan kimyoviy stakanni 2 sm^3 sulfosalitsil kislota va 2 sm^3 ammiak eritmalari aralashmasi bilan ikki marta chayib, har galgi chayindi kolonkadan o'tkaziladi.

So'ngra kolonka quyidagi aralashmalardan iborat elyuent bilan ketma-ket uch marta yuviladi:

a) 5 sm^3 sulfosalitsil kislota va 5 sm^3 ammiak eritmasi;

b) 3 sm^3 sulfosalitsil kislota, 3 sm^3 ammiak eritmasi va 2 sm^3 suv;

d) 1 sm^3 sulfosalitsil kislota, 1 sm^3 ammiak eritmasi va 6 sm^3 suv.

Kolonka mazkur eritmalar bilan yuvilganda oqib chiqayotgan elyuat tezligi soniyaiga 1–2 tomchi bo'lishi va o'zgarmasligini ta'minlash lozim. Hajmi 50 sm^3 bo'lgan o'lchov kolbasiga yig'ilgan elyuat belgisigacha distillangan suv bilan suyultiriladi va aralashtiriladi.

Kationitda qolgan mis (II) HCl eritmasi bilan elyuirlanib, boshqa 50 sm^3 hajmli o'lchov kolbasiga yig'iladi. Buning uchun kolonkadan ikki marta, har gal 10 sm^3 4 mol/dm^3 konsentratsiyali HCl eritmasi, elyuat tomchilarining tomish tezligi soniyaiga 1–2 tomchi bo'lgan holda o'tkaziladi. So'ngra kolonkadan chiqayotgan elyuat tomchisida mis (II)ni ochish reaksiyasi salbiy natija berguncha har gal 10 sm^3 distillangan suv bilan, yuqorida ko'rsatilgan tezlikda yuviladi. Elyuat tomchisida Cu(II) ionning yo'qligini tekshirish uchun, $K_4[Fe(CN)_6]$ eritmasi shimdirilgan filtr qog'ozga bir tomchi elyuat tushiriladi. Mis ferrotsianidiga xos bo'lgan qizil-qo'ng'ir rang hosil bo'lmasligi kerak. Aks holda kolonkani yuvish davom ettiriladi.

O'lchov kolbasiga yig'ilgan barcha mis (II) miqdori jamlangan eritma distillangan suv bilan kolbaning belgisigacha suyultiriladi va aralashtiriladi.

3) Mis (II) ni aniqlash. Titrlash kolbasiga pipetka vositasida tarkibida mis (II) ionlari yig'ilgan o'lchov kolbasidagi eritmadan 2 sm^3 o'lchab olib, 10% li kaliy yodid KI eritmasidan 2 sm^3 qo'shib, kolbaning og'zi shisha plastinka bilan berkitiladi va qorong'u joyda 10 daqiqa saqlanadi. Mis (II)ning miqdoriga ekvivalent miqdorda ajralgan molekular yod, eritmaning rangi och sariq tusga kirguncha, natriy tiosulfat standart eritmasi bilan titrlanadi. So'ngra yangi tayyorlangan kraxmal eritmasidan 0,5 sm^3 qo'shib, (eritmaning rangi darhol ko'k rangga kiradi) eritmada hosil bo'lgan ko'k rang yo'qolguncha titrlash davom ettiriladi. 3–5-parallel tajriba asosida tahlil etiluvchi eritma tarkibidagi mis (II) massasi m(Cu) hisoblanadi:

$$n(Cu) = n(1/2\ J_2) = n\ (Na_2S_2O_3),$$
$$c(Cu)V(Cu) = c(Na_2S_2O_3)V(Na_2S_2O_3),$$
$$c(Cu) = c(Na_2S_2O_3)\ V\ (Na_2S_2O_3) / V\ (Cu),$$
$$m(Cu) = c(Cu)\ M(Cu)\ Vk,$$

bunda n(Cu), $n(1/2\ I_2)$ va $n\ (Na_2S_2O_3)$ – misni, molekular yodni, natriy tiosulfatni mos ravishda ekvivalent miqdorlari; c(Cu) va $c(Na_2S_2O_3)$ – 50 sm^3 hajmli o'lchov kolbasidagi mis (II) ni va natriy tiosulfat standart eritmalarining molar konsentratsiyalari;

$V(Cu) = 2\ cm^3 = 0.002\ dm^3$; $V(Na_2S_2O_3)$ – natriy tiosulfat standart eritmasini titrlash uchun sarflangan hajmi; M(Cu) = 61.546 - misning molar massasi, V_k=50 sm^3 = 0.050 dm^3.

Misning massasi grammlarda, uch qiymatli raqam aniqligida hisoblanadi.

4) Temir (III) ni aniqlash. 50 sm^3 hajmli o'lchov kolbasiga yig'ilgan temir (III)ning sulfosalitsilatli komplekslarining optik zichligi KFK-2 rusumli fotoelektrokolorimetrda, 400 nm to'lqin uzunlikdagi nurni o'tkazuvchi nur suzgichda, qalinligi 1 sm li kyuvetada solishtirma eritma – distillangan suvga nisbatan o'lchanadi.

Aniqlash bir standartli uslubda bajariladi. Temir (III)ning sulfosalitsilatli komplekslarini standart eritmasi hajmi 50 sm^3 bo'lgan o'lchov kolbasida tayyorlanadi. Buning uchun o'lchov kolbasiga pipetka yordamida tarkibida 0,1 mg/sm^3 temir (III) saqlagan eritmadan 2 sm^3 olinadi. So'ngra 10 sm^3 distillangan suv, 5 sm^3 10% li ammiak eritmalaridan qo'shib, o'lchov kolbaning belgisigacha distillangan suv bilan suyultiriladi va aralashtiriladi. Tahlil etiluvchi va standart eritma optik zichliklari bir xil kyuveta va sharoitda o'lchanadi. Olingan natijalardan dastlabki tahlil etiluvchi eritmadagi temir (III) massasi *m*Fe hisoblanadi:

$$m(Fe) = m_s A/A_s, \text{ mg},$$

bunda m_s = 0,20 mg – 50 sm^3 standart eritmadagi temirning massasi; A va A_s – mos ravishda tahlil etilayotgan va standart eritmalarning optik zichliklari. Temir massasini milligramda, ikki qiymatli raqam aniqligida hisoblanadi.

2. GSX tahlil natijalarini ichki normallash usulida hisoblash.

d, l – mentol va izo - d, l mentoldan iborat va ozgina neo d,l – mentol aralashmasi bo'lgan dori preparati GSX usulida alanga ionizatsion detektorli gaz xromatografida quyidagi sharoitda xromatografiyalandi: zanglamas po'latdan yasalgan uzunligi L – 3000 mm, ichki diametri 3 mm bo'lgan kolonkada; qo'zg'almas suyuq fazasi – qattiq xromosorbga o'tkazilgan polietilenglikol adipinat: tashuvchi gaz – geliy, tashuvchi gaz oqimining tezligi 60 sm^3/min; bug'latgich harorati 220 ± 5°C, kolonkaning harorati 125 ± 5°C; kiritiladigan namuna (aralashmaning 95% li spirtda 1:1 nisbatdagi eritmasi) ning hajmi 0,5 – 1 mkl, tahlilning davomiyligi – 30 daqiqagacha.

9.9-rasmda, bayon etilgan sharoitda yozilgan xromatogrammada, ajratilgan tarkibiy qismlarga doir 3 ta cho'qqi bor. Bu cho'qqilar tavsifi (l, $a_{1/2}$ va *h* mos ravishda ushlanish masofasi, cho'qqining yarim kengligi va cho'qqining balandligi, mm birliklarda quyidagi jadvalning 2–4 ustunlarida keltirilgan.

Keltirilgan ma'lumotlardan foydalanib, kolonka samaradorligi o'lchamlarini: nazariy likopchalar soni *n*, nazariy likopchaga teng balandlik – H; ajralish darajasi R_s va har bir tarkibiy qismning massa ulushini W hisoblash talab etilgan.

Aralashmaning tarkibiy qismi	*l*, m	$a_{1/2}$ mm	h, mm	n	N, mm	R_s	W%
Heo-d *l*-mentol	81	3	2	4042	0.742		0.59
						2.36	
D, *l*-mentol	97.5	4	198	3295	0.910		78.26
						1.19	
Izo d,*l*-mentol	107	4	53.5	3968	0.756		21.15

Yechilishi. 1) Har bir tarkibiy qismga tegishli cho'qqi qiymatlaridan xromatografik kolonka samaradorligini tavsiflovchi o'lchamlarni hisoblab, yuqorida keltirilgan jadvalning 5–7 ustunlariga kiritamiz.

a) (9.8) tenglamadagi ushlanish vaqti τ o'rniga ushlanish masofasini *l*, mm qo'yib, neo-d,l - mentol va d,l mentollarning R_1 va R_2 ajralish darajalari hisoblanadi.

$$R_1 = \Delta l_1 / a(1)_{½} + a(2)_{½} = 97{,}5\text{-}81 / 3\text{+}4 = 2{,}36$$
$$R_2 = \Delta l_2 / a(2)_{½} + a(3)_{½} = 107\text{–}97{,}5 / 4\text{+}4 = 1{,}19$$

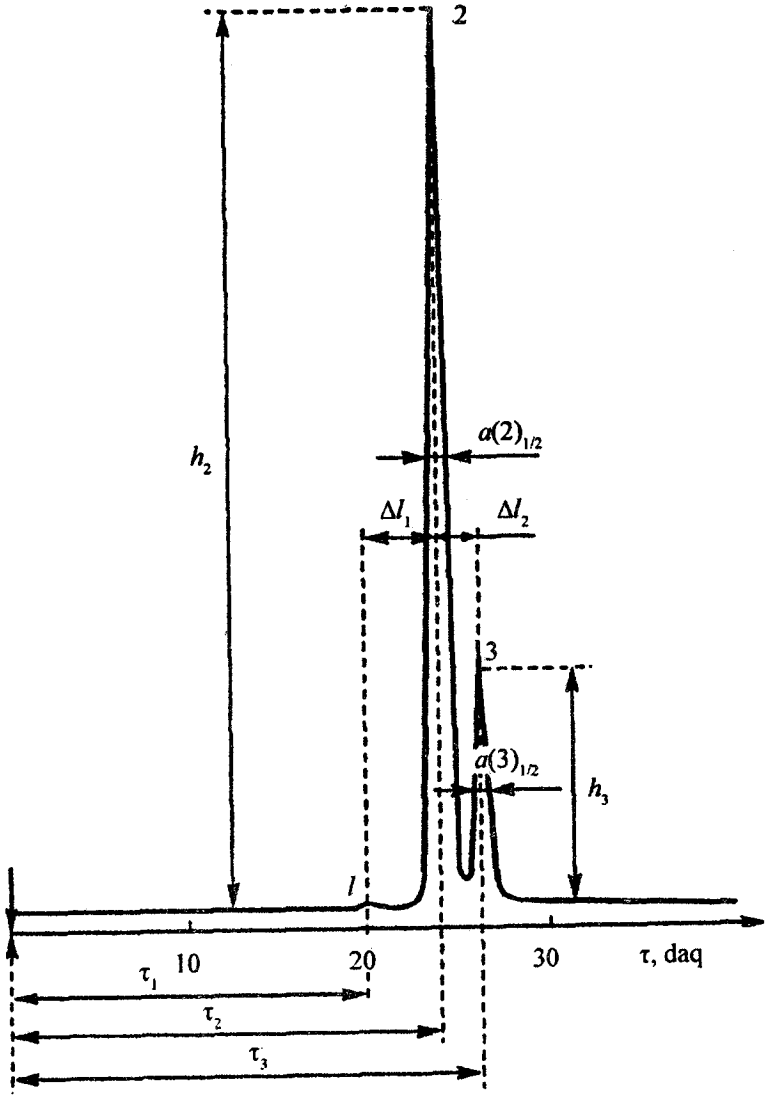
Bunda Δl_1 va Δl_2 – birinchi va ikkinchi juft tarkibiy qismlar ushlanish masofalarining farqi; $a(1)_{1/2}$ va $a(2)_{1/2}$ va $a(3)_{1/2}$ – mos ravishda neo-d,l-mentol, d,l-mentol va izo-d,l-mentol cho'qqilarining cho'qqi yarim kengligi. Ajralish darajasi birdan katta, demak uchala tarkibiy qismlarning cho'qqilari bir-biridan ajraladi.

b) Nazariy likopchalar soni *n* (9.11) formula asosida, nazariy likopchaga ekvivalent balandlik H (9.12) formula asosida, aralashmaning har bir tarkibiy qismi uchun ushlanish vaqti τ ni ushlanish masofasiga *l*, mm almashtirib hisoblanadi.

Heo-d,l-mentol uchun: $n = 5.545\ (81/3)^2 = 4042$, H = 3000/4042= = 0,742 mm.

d,l-mentol uchun: $n = 5{,}545\ (97{,}5/4)^2 = 3295$, H = 3000/3295 = 0,910 mm.

Izo-d,l-mentol uchun: $n = 5{,}545\ (107/4)^2 = 3968$, H = 3000/3968= = 0,756 mm.



9.9-rasm. **Heo-d,l-mentol (1), d,l-mentol (2) va izo-d,l-mentol (3) aralashmasining GS- xromatogrammasi. Erituvchi – etanolga tegishli cho'qqisi va birinchi cho'qqining balandligi va yarim kengligi ko'rsatilmagan.**

2) Har bir tarkibiy qism massa ulushini W (9,15) tenglama asosida ichki normallash usulidan foydalanib hisoblanadi. Buning uchun avval har bir cho'qqining yuzasi, cho'qqilar teng tomonli uchburchak shaklida farazidan kelib chiqib hisoblanadi.

Heo-d,l-mentol uchun: $S_1 = a(1)\ ½\ h_1 = 3 \cdot 2 = 6\ mm^2$
d,l-mentol uchun: $S_2 = a(2)\ ½\ h_2 = 4 \cdot 198 = 792\ mm^2$
Izo-d,l-mentol uchun: $S_3 = a(3)\ ½\ h_3 = 4 \cdot 53.5 = 214\ mm^2$

Uchala cho'qqi yuzalarining yig'indisi

$$\Sigma S_i = 6+792+214 = 1012\ mm^2.$$

Massa ulushi foizda:

Heo-d,l-mentol uchun: $W_1 = S_1/\Sigma S_i \cdot 100\% = 6/1012 \cdot 100 = 0,59\%$
d,l-mentol uchun: $W_2 = S_2/\Sigma S_i \cdot 100\% = 792/1012 \cdot 100 = 78,26\%$
Izo-d,l-mentol uchun: $W_3 = S_3/\Sigma S_i \cdot 100\% = 214/1012 \cdot 100 = 21,15\%$

Olingan natijalar yuqorida keltirilgan jadvalning oxirgi ustunida keltirilgan.

3. *Ichki standartni qo'llab GSX usulida olingan natijalar asosida modda miqdorini hisoblash.* Amiodaron dori preparati tarkibidagi izopropanol – erituvchi qoldig'ini n-propanol-ichki standartidan foydalanib GSX usulida aniqlangan. Hisob quyidagi tenglama asosida bajarilgan:

$$S_{ct}/S_x = K\, m_{ct}/m_x.$$

Bunda S_{ct} va S_x – standart (n-propanol) va aniqlanuvchi (izopropanol)larga tegishli cho'qqilarning yuzalari: m_{ct} va m_x tahlil etiluvchi namunadagi standart va aniqlanuvchi moddalarning massalari, K – mutanosiblik koeffitsiyenti.

Tuzatma koeffitsiyentni aniqlash uchun n-propanol va izopropanollardan miqdorlari aniq ma'lum, 5 ta etalon aralashma tayyorlanadi, ularning xromatogrammalarida tegishli cho'qqilarning yuzalari hi-

soblanadi va yuqorida keltirilgan formula asosida tuzatma koeffitsiyentning o'rtacha qiymati hisoblanadi $K = 2,56$.

Tahlil etiluvchi amiodaron preparatida izoproponol miqdorini aniqlash uchun 0,3000 g preparat tortimi ichki standart n-propanolni konsentrik sirka kislotadagi 0,0002 g/sm^3 konsentratsiyali eritmasining 3 sm^3 hajmida eritilib tekshiriluvchi eritma tayyorlandi. Mikroshpris yordamida tekshiriluvchi eritmaning 3 mkl hajmi xromatografning bug'latgichiga kiritildi va xromatografiyalandi. Xromatogrammadan cho'qqilarning yuzalari bir xil o'lchov birliklarida hisoblangan $S_{ct} = 24$, $S_x = 21$.

Amiodaron tarkibidagi izoproponol qoldig'i foiz miqdorini hisoblash kerak. Mazkur aralashmaning preparat tarkibidagi chegaralangan miqdori reglament hujjatiga ko'ra 0,5% dan oshmasligi lozim.

Yechilishi. Yuqorida keltirilgan formulalardan foydalanib, tekshiriluvchi namunaning 3 mkl hajmida izopropanol massasini hisoblaymiz:

$$m_x = K m_{ct} S_x / S_{ct} = 2,56\ m_{ct}\ 21/24 = 2,24\ m_{ct}.$$

3 mkl hajmli namunadagi standart massasi

$$m_{ct} = 3 \cdot 0,0002 \cdot 10^{-3} = 6 \cdot 10^{-7}\ \text{g},$$

demak,

$$m_x = 2,24 \cdot 6 \cdot 10^{-7} = 1,344 \cdot 10^{-6}\ \text{g}.$$

3 sm^3 tekshiriluvchi eritmadagi (ya'ni 0,3000 g preparat tarkibidagi) izopropanol massasi 1000 marta ko'p (chunki 1 sm^3 = 1000 mkl)

$$m = 1000\ m_x = 1.344 \cdot 10^{-3}\ \text{g}.$$

Endi 0,3000 g – preparat tortimidagi izopropanol qoldig'i massa ulushi W ning foiz qiymatini hisoblaymiz.

$$W = m/0{,}3000 \cdot 100 = 1{,}344 \cdot 10^{-3}/0{,}3000 \cdot 100 = 0{,}45\%,$$

Bu qiymat amiodaron preparati reglament hujjatidagi chegaralangan qiymatdan kam.

9.4.3. Masalalar

1. α-tokoferilatsetat va izofitol aralashmasi uzunligi L=20 m bo'lgan kapillar xromatografik kolonkada ajratildi. Xromatogrammadagi α-tokoferilatsetat va izofitolga oid xromatografik cho'qqilarning quyidagi o'lchamlari ma'lum (l – ushlanish masofasi, $a_{1/2}$ cho'qqining yarim kengligi, bir xil birliklarda ifodalangan): α-tokoferilatsetat uchun: l=1,53, $a_{1/2}$=2,5; izofitol uchun: l=61, $a_{1/2}$=1. Nazariy likopchalar soni n va nazariy likopchaga ekvivalent balandlik NLEB ni hisoblab, kapillar kolonka samaradorligini aniqlang. *Javobi: α-tokoferilatsetat bo'yicha n=20768, NLEB=0,96 mm; izofitol bo'yicha n=20633, NLEB=0,97 mm.*

2. Kamfora va mentoldan tarkib topgan kameton dori preparati ikki xil QF-: PEG-20 M qutbli organik faza va NaCl ning suvli eritmasi saqlagan kolonkalarda, bug' fazada GSX usulida tahlil etilganda xromatogrammalarda kamfora va mentolga tegishli cho'qqilardan quyidagi o'lchamlar olindi. Qiymatlar bir xil birlikda o'lchangan.

QF	Mentol		Kamfora	
	l	$a_{1/2}$	l	$a_{1/2}$
PEG-20 M	12	1,5	10	0,75
Suv+NaCl	31	10	8	2

Ikkala QF lar uchun mentol va kamforalarning ajralish darajasi R_s ni hisoblang. QFlarni qaysi birida mentol va kamforaning o'zaro ajralishi to'liq bo'lishi haqida xulosa chiqaring.

Javobi: PEG-20M; R_s – 0,75 suv+tuzli fazada R_s – 1,92.

3. Izopropanol va *n*-propanoldan iborat aralashmaning uzunligi 1000 mm bo'lgan kapillar kolonka vositasida yozilgan

GSX xromatogrammasida quyidagi o'lchamlar, (bir xil birlikda ifodalangan, *l*-ushlanish masofasi, *n* va $a_{1/2}$ - cho'qqi balandligi va cho'qqi yarimkengligi) olingan;

Izopropanol uchun l =17,5, h=52,5, $a_{½}$ =2.5;

n-propanol uchun l =32,5, h=40, $a_{½}$ =3,75.

Nazariy likopchalar soni *n*, NLEB va komponentlarni ajralish darajasi R_s hamda massa ulushi W ning foiz qiymatini ichki normallash usulida hisoblang:

Javobi. Izopropanol uchun. n=272, NLEB=3,68 mm, W=46,67%; n-propanol uchun n=417, NLEB=2,40 mm, W=53,33%, R_s=2,4.

4. Atseton, benzol va geksandan iborat aralashma uzunligi L=1000 mm bo'lgan kapillar kolonkada GSX-usulida tahlil etildi. Olingan xromatogrammada uchala tarkibiy qismga tegishli cho'qqilarning tavsiflari – ushlanish masofasi *l*, balandligi *h* va cho'qqi yarimkengligini $a_{1/2}$ aniqlab, quyidagi natijalar olindi:

Tarkibiy qism	l, mm	H, mm	$a_{1/2}$, mm
Atseton	35	87	4
Geksan	48	104	4
Benzol	58	164	6

Xromatografik kolonka samaradorligi – nazariy likopchalar soni n, NLEB-ni hisoblang. Ikki juft atseton - geksan va geksan-benzol tarkibiy qismlarning ajralish darajasi R_s ni hisoblang. Ichki normallash usulida aralashmadagi har bir tarkibiy qismning massa ulushining W foiz qiymatini aniqlang.

Javobi: atseton uchun n=425, NLEB=2,35 mm, W=19,9%;

geksan uchun n=3748, NLEQB=0,27 mm, W=23,8%;

benzol uchun n= 4143, NLEB=0.24 mm, W=56,3%;

atsetonni geksandan ajralish darajasi 1,63; geksanni benzoldan ajralish darajasi – 1,0.

5. E-vitaminning GSX usulida aniqlashda (ichki standart tanlash maqsadida) uni skvalan, sebatsinat va setilpalmitatlar bilan

aralashmasi uzunligi L=20 m bo'lgan shisha xromatografik kolonkada xromatografiyalanganda xromatogrammadagi cho'qqilarning l– ushlanish masofasi, h – balandligi va $a_{1/2}$ – cho'qqi yarimkengligi o'lchamlari uchun quyidagi qiymatlar olindi:

Aralashmadagi tarkibiy qism	l, mm	h, mm	$a_{½}$, mm
Skvalan	19	177	1
Sebatsinat	26	179	1
E Vitamin	62	185	1.8
Setilpalmitat	93	160	2.4

Skvalan, sebatsinat, setilpalmitatning E vitamin bilan ajralish darajasi R_s va aralashmadagi har bir tarkibiy qismning massa ulushi W ni (foizda ichki normallash usulida) hisoblang:

Javobi: skvalan: R_s = 15.4, W = 16,50%;

sebatsinat: R_s = 12,9, W = 16,68;

setilpalmatat: R_s = 7.4, W = 35,19%;

vitamin E: W =31,03%.

6. GSX usulida tahlil etiluvchi eritmadagi α-tokoferilatsetatning miqdorini ichki standart – skvalandan foydalanib aniqlash maqsadida avval 5 xil model standart aralashmalar – turli m_{st}/m (m_{st}–skvalan va m – α-tokoferilatsetat massalari) nisbatdagi eritmalar tayyorlandi. Tayyorlangan namunalar xromatografiyalandi va S_{ct}/S yuzalar nisbati (S_{ct}–skvalan cho'qqisining yuzasi va S- α-tokoferilatsetat cho'qqisining yuzasi) aniqlanib quyidagi natijalar olinadi.

m_{st}/m	0,172	0,232	0,262	0,301	0,326
S_{ct}/S	0,224	0,300	0,342	0,388	0,419

So'ngra, shuningdek sharoitda tarkibida α-tokoferilatsetat massasi m_x noma'lum bo'lgan va skvalan massasi m_{st} ma'lum bo'lgan tahlil etiluvchi eritma namunasi xromatografiyalandi. Ichki standart

cho'qqisining yuzasi S_{st}ni α-tokoferilatsetat cho'qqisining yuzasiga nisbati S_{st}/S – 0,285 topildi- jadvalda keltirilgan ma'lumotlar asosida $S_{st}/S = K \cdot m_{st}/m$ tenglikdagi tuzatma koeffitsiyenti K ning o'rtacha qiymatini hisoblang.

n=5 takroriy tajriba natijalarining ishonch chegarasi P – 0,95 bo'lganda, o'rtacha qiymatdan *chetlanishi S* va tahlil etilgan eritmadagi *α-tokoferilatsetat massasi m ni* (tahlil eritmasidan olingan namunadagi skvalan massasi m_{st} -10 mg) hisoblang.

Javobi: *K=1,295; S=0,0200; m_x=45,44 mg.*

7. Tahlil etiluvchi eritmada α-tokoferilatsetatning noma'lum m_x massasi va 10 mg ichki standart – sebatsinat bor. α-tokoferilatsetat massasini kapillar GSX usulida aniqlash uchun 5 ta ma'lum m_{st}/m nisbatdagi (m_{st} – ichki standart va m – α-tokoferilatsetat massalari) model standart eritmalari tayyorlandi. Tayyorlangan model eritmalar xromatografiyalandi va ichki standart va α-tokoferilatsetat cho'qqilari yuzalarining nisbatining S_{st}/S quyidagi qiymatlari topildi:

m_{st}/m	0,248	0,307	0,354	0,378	0,503
S_{st}/S	0,212	0,264	0,305	0,319	0,427

Tahlil etiluvchi eritmadan olingan namuna model eritmalar xromatografiyalangan sharoitda xromatografiyalandi. Ichki standart S_{st} va α-tokoferilatsetat cho'qqilari yuzalarining nisbati S_{st}/S_x=0,360 topildi. Olingan natijalar asosida S_{st}/S~m_{st}/m koordinatlarda darajalash grafigini chizing va grafikdan m_{st}/m_x qiymatini topib, m_x ni hisoblang. Shu ma'lumotlar asosida S_{st}/S = Km_{st}/m tenglikdagi tuzatma koeffitsiyent K ning o'rtacha qiymatini toping. (5 ta takroriy tajribaning ishonch ehtimolligi 0,95). Topilgan tuzatma koeffitsiyentdan foydalanib m_{st}/m_x nisbatni va tahlil etilgan eritmadagi α-tokoferilatsetat massasi m_x ni hisoblang.

Javobi: K=0.854, S=0.0192, m_{st}/m_x=0.422, m_x=23.7 mg.

8. Aevit preparatining – *A* va *E* vitaminlar aralashmasining 10% li moyli eritmasining xromatogrammasida (cho'qqi balandligi *h*, cho'qqi yarimkengligi $a_{1/2}$, bir xil birlikda ifodalangan) 6 ta cho'qqi qayd etildi.

№ cho'qqi nomeri	1	2	3	4	5	6
h	78	4	5	10	3	137
$a_{½}$	2.5	4	2	2	2	2.5

1 va 6 cho'qqilar mos ravishda *A* va *E* vitaminlarga, 2–5 cho'qqilar yot moddalarga tegishli. Ichki normallash usulida A va E vitaminlarning massa ulushlari (foizda) hamda (preparatning 90% moy, qolgan 10% vitaminlar va yot moddalardan iboratligini bilgan holda) preparatdagi yot moddalar yig'indisining foizi hisoblansin.

Javobi: A-vitamin – 3,31%, E-vitamin – 5,81%, yot moddalar yig'indisi – 0,88%.

Imkon doirasidagi kichik maqsaddan imkonsiz bo'lsa ham, yuksak maqsad qimmatli va afzaldir.

Iogan Volfgang Gyote (1749–1832), Germaniyalik buyuk shoir va mutafakkir

X BOB TAHLILNING ELEKTROKIMYOVIY USULLARI

10.1. UMUMIY TUSHUNCHALAR. ELEKTROKIMYOVIY USULLARINING TASNIFI

Elektranalitik kimyo, elektrod reaksiyalari va eritmadan elektr toki, ya'ni elektronlar oqimi o'tishi bilan bog'liq, tahlilni elektrokimyoviy usullaridan iborat.

Elektrokimyoviy usullarning miqdoriy tahlilda qo'llanishi elektrokimyoviy jarayon o'lchamlari (elektrik potensiallar farqi, tok kuchi, elektr miqdori) ni tahlil etiluvchi eritmadagi, muayyan elektrokimyoviy jarayonda qatnashayotgan modda miqdoriga bog'liqligiga asoslangan.

Kimyoviy reaksiyada eritmaning elektrik xossalarini o'zgarishi elektrokimyoviy jarayon bo'lib, bu uyg'unlashgan jarayonni *elektrokimyoviy tizim* deb atash mumkin. Tahlil amaliyoti elektrokimyoviy tizim, elektr tokini o'tkazuvchi eritma quyilgan idish (stakan) va unga tushirilgan elektrodlardan iborat, ***elektrokimyoviy yacheykada*** bajariladi.

Tahlilning elektrokimyoviy usullarining tasnifi

Elektrokimyoviy usullarning turli tasniflari mavjud:

Tizimdagi elektr energiyasi manbayining tabiatiga ko'ra. 2 xil turi mavjud.

a) tashqaridan potensial ta'sir etmasdan bajariladigan usullar.

Galvanik element (galvanik zanjir)dan iborat elektrokimyoviy tizimning o'zi elektr energiyasining manbayi bo'lgan *potensiometrik usullar.*

Bunday tizimda elektr yurituvchi kuch va elektrod potensiallar eritmadagi aniqlanuvchi moddaning miqdoriga bog'liq.

b) tashqaridan berilgan potensial ta'sirida bajariladigan elektrokimyoviy usullar:

Konduktometrik tahlil – elektrolit eritmasining konsentratsiyasi o'zgarishi bilan elektr o'tkazuvchanlikning o'zgarishiga asoslangan.

Voltamperometrik tahlil–elektrodlarga berilgan potensiallar farqi va eritmaning konsentratsiyasi o'zgarishi bilan tok kuchining o'zgarishiga asoslangan.

Kulonometrik tahlil – eritmadan o'tgan tok miqdorining konsentratsiyaga bog'liqligini o'lchashga asoslangan.

Elektrogrovimetrik tahlil – elektrokimyoviy reaksiya mahsuloti massasini o'lchashga asoslangan.

Elektrokimyoviy usullarni qo'llanish uslubiga ko'ra tasnifi. Vositasiz va vositali usullar mavjud:

a) vositasiz usullarda – eritma konsentratsiyasiga bog'liq ravishda o'zgaradigan elektr qiymati tegishli o'lchov asbobida o'lchanadi va eritmadagi aniqlanuvchi moddaning miqdori topiladi.

b) vositali usullar titrlashning elektrokimyoviy usuli bo'lib, T.S.N titrlanayotgan eritma elektr qiymatining o'zgarishi asosida topiladi.

Mazkur tasnifga ko'ra *vositasiz konduktometriya konduktometrik titrlashdan, vositasiz potensiometriya potensiometrik titrlashdan* farqlanadi va h.k

10.2. POTENSIOMETRIK TAHLIL (POTENSIOMETRIYA)

10.2.1. Usulning mohiyati

Potensiometrik tahlil (potensiometriya) tahlil etiluvchi eritmaning konsentratsiyasiga bog'liq bo'lgan elektr yurituvchi kuch EYuK va elektrod potensiallarni o'lchashga asoslangan.

Agar elektrokimyoviy tizim-galvanik element – elektrodlarida quyidagi reaksiya

$$aA + bB \overset{\pm ne}{\underline{\qquad}} dD + eE$$

n ta elektron ko'chishi bilan borsa bu tizim uchun Nerist tenglamasi quyidagi ko'rinishda bo'ladi:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a(D)^d \cdot a(E)e}{a(A)^d \cdot a(B)^b}, \qquad (10.1)$$

bunda odatdagidek, E^0–reaksiyani standart EYuK (standart potensiallar farqi) R–gaz doimiysi, T–absolut harorat, F–Faradey soni, a(A), a(D) va (E) – reaksiyada qatnashayotgan reagentlarning faolliklari (10,1) tenglama qaytar holda ishlovchi galvanik elementga tegishli.

Xona harorati uchun (10,1) tenglama quyidagi ko'rinishda yoziladi:

$$E = E^0 - \frac{0,059}{n} \ln \frac{a(D)^d \cdot a(E)^e}{a(A)^a \cdot a(B)^b}. \qquad (10.2)$$

Reagentlarning faolliklari kansentratsiyalariga taqriban teng bo'lgan holda 10,1 tenglamaning (10.3) ko'rinishida yozish mumkun:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{c(D)^d \cdot c(E)^e}{c(A)^a \cdot c(B)^b}, \qquad (10.3)$$

bunda c(A), c(V), c(D), c(E) reagentlarning konsentratsiyalari. Uy harorati uchun bu tenglamani quyidagi ko'rinishida yozish mumkun:

$$E = E^0 - \frac{0,059}{n} \lg \frac{c(D)^d \cdot c(E)^e}{c(A)^a \cdot c(B)^b}. \qquad (10.4)$$

Potensiometrik o'lchovda elektrokimyoviy yacheykadagi ikki xil elektrod: - poensiali aniqlanuvchi modda konsentratsiyasiga bog'liq bo'lgan *indikator elektrodi* va potensiali tahlil o'tkaziladigan sharoitda o'zgarmas *solishtirma elektrod,* orasidagi potensiallar farqi o'lchanadi. Shuning uchun (10.1)–(10.4) tenglamalarda hisoblanadigan EYuK-ni ana shu ikki elektrodlar orasidagi potensial farqi deb hisoblash mumkun.

Potensiometryada: birinchi va ikkinchi tur hamda oksidlanish qaytarilish, membrana elektrodlar ishlatiladi.

Birinchi tur elektrod o'z tarkibiga mansub kation bo'lgan eritma tushirilgan elektrod bo'lib, uning uch turi mavjud.

a) o'z tuzining eritmasiga tushirilgan metall *M.* Bunday elektrodlarning sirtida quydagi qaytar reaksiya boradi:

$$M^{n+} + ne = M.$$

Birinchi tur elektrodning bu xilining (real) haqiqiy elektrod potensiali metall kationlari faolligiga $a(M^{n+})$ bog'liq bo'lib, quyidagicha ifodalaniladi:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln a(M^{n+}). \qquad (10.5)$$

Xona haroratida

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg a(M^{a+}). \qquad (10.6)$$

Suyultirilgan eritmalarida, kation $a(M^{n+})$ faolligi uning $c(M^{n+})$ konsentratsiyasiga taqriban teng bo'lganda

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln c(M^{n+}). \qquad (10.7)$$

Xona harorati uchun

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg c(M^{n+}). \qquad (10.8)$$

b) Gazli elektrodlar, masalan vodorodli elektrod, jumladan, standart vodorod elektrodi. Qaytar holda ishlovchi gazli vodorod elektrodining potensiali vodorod ionlari faolligiga yani eritmaning pH qiymatiga bog'liq va xona haroratida quyidagicha

$$E = E^0 + 0,059 lg a(H_3O^+) = 0,059 lg a(H_3O^+) = -0,059 pH \text{ ga teng}$$

chunki vodorod elektrodining standart (E^0) potensiali nulga teng va quydagi elektron reaksiyaga muvofiq

$$H^+ + e = H$$

bu reaksiyada qatnashayotgan elektronlar soni n=1 ga teng.

d) Amalgama elektrodlari – metall tuzining eritmasiga o'sha metall amalgamasi tushirilgan elektrod. Mazkur birinchi tur elektrodining potensiali eritmadagi metall kationi faolligi $a(M^{n+})$ va amalgamadagi o'sha metall faolligiga $a(M)$ bog'liq:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \lg \frac{a(M^{n+})}{a(M)}.$$

Amalgamali elektrodlar qaytar xususiyatiga ega.

Anion bo'yicha *ikkinchi tur* elektrodlar. Ikkinchi tur elektrodlarining quyidagi turlari mavjud:

a) Oz eruvchan tuzi bilan qoplangan metallni, mazkur tuz tarkibidagi anion bo'lgan to'yingan eritmaga tushirilgan elektrod. Misol sifatida kumush xloridli Ag|Ag Cl| KCl yoki kalomel $Hg|Hg_2Cl_2|$ KCl elektrodlari.

Kumush xiloridli elektrod, kaliy xloridning to'yingan eritmasiga tushirilgan, suvda deyarli erimaydigan AgCl tuzi bilan qoplangan kumush simdan iborat. Kumush xloridli elektrodda quyidagi qaytar reaksiya sodir bo'ladi:

$$AgCl+e=Ag+Cl^-$$

Kalomel elektrodi to'yingan KCl eritmasi bilan tutashgan, eruvchan simob(I) xloridi Hg_2Cl_2 – kalomel bilan qoplangan simob metalidan iborat. Kalomel elektrodida quyidagi qaytar reaksiya sodir bo'ladi:

$$Hg_2Cl_2 - 2e=2Hg+2Cl^-$$

Ikkinchi tur elektrodning real elektrod potensiali anionning faolligiga bog'liq bo'lib, qaytar tartibda ishlovchi elektrodda boradigan reaksiya

$$MA\text{-}ne \rightarrow M+A^{n-}$$

Nernst tenglamasi bilan tavsiflanadi (10.9)–(10.12).

Umumiy holda istalgan harorat uchun

$$E=E^0-\frac{RT}{nf}\ ln\ a\ (A^{n-}). \qquad (10.9)$$

Xona harorati uchun

$$E=E^0-\frac{0,059}{n}\ lg\ a\ (A^{n-}). \qquad (10.10)$$

Anion faolligi (a) konsentratsiyasiga taqriban teng bo'lgan holat uchun

$$E=E^0-\frac{RT}{nf}\ln c\,(A^+). \qquad (10.11)$$

Xona haroratida

$$E=E^0-\frac{0,059}{n}\lg c\,(A^+)$$

Masalan mos ravishda kumush xloridli va kalomel elektrodlarning real potensiallari E_1 va E_2 xona harorati uchun quyidagicha ifodalanadi.

$$E_1=E^0_1-0,059\lg a\,(Cl^-)$$
$$E_2=E^0_2-0,059\lg a\,(Cl^-)$$

Keyingi (kalomel) elektrod reaksiyasida 2 ta elektron (n=2) qatnashadi va 2 ta xlorid ioni hosil bo'ladi shu sababdan logarifm oldidagi ko'paytuvchi 0,059 ga teng.

Ko'rib chiqilgan ikkinchi tur elektrodlar qaytar, barqaror va potensiali o'zgarmasligi sababli solishtirma elektrod sifatida ishlatiladi.

b) Ikkinchi tur gazli elektrodlar – masalan, xlorli elektrod Pt, Cl_2|KCl. Ikkinchi tur gazli elektrodlar miqdoriy tahlilda nisbatan kam qo'llanadi.

Oksidlanish-qaytarilish elektrodlari – tarkibida oksidlovchi (*Ox*) yoki qaytaruvchi (Red) bo'lgan eritmaga tushirilgan inert material (platina, oltin, volfram, titan, grafit va boshqalar) dan iborat. Oksidlanish-qaytarilish elektrodlarning ikki turi mavjud.

a) Potensiali vodorod ionlarining faolligiga bog'liq bo'lmagan elektrodlar. Masalan, Rt/$FeCl_3$, $FeCl_2$; Pt/K_3[$Fe(CN)_6$], K_4 [$Fe(CN)_6$] va h.k.

b) Potensiali vodorod ionlari faolligiga bog'liq bo'lgan elektrodlar. Masalan, xingidron elektrodi.

Potensiali vodorod ionlari faolligiga bog'liq bo'lmagan oksidlanish-qaytarilish elektrodida quyidagi qaytar reaksiya sodir bo'ladi:

$$OX+ne=Red$$

Bunday oksidlanish-qaytarilish elektrodining real potensiali muayyan moddaning oksidlangan va qaytarilgan shakillarining faolligiga bog'liq bo'lib, qaytar holda ishlovchi elektrodlarning ishlash sharoitiga ko'ra yuqorida keltirilgan potensiallar kabi Nernst tenglamasi (10.13)–(10.16) bilan quyidagicha ifodalanadi:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF}\ln\frac{a(O_x)}{a(\mathrm{Re}\,d)} \qquad (10.13)$$

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n}\lg\frac{a(O_x)}{a(\mathrm{Re}\,d)} \qquad (10.14)$$

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF}\ln\frac{c(O_x)}{c(\mathrm{Re}\,de)} \qquad (10.15)$$

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n}\lg\frac{c(O_x)}{c(\mathrm{Re}\,d)} \qquad (10.16)$$

hamma belgilar ananaviy ma'noga ega.

Agar elektrod reaksiyasida vodorod ionlari qatnashsa ularning faolligi (konsentratsiyasi) har qaysi konkret holda Nernst tenglamasida hisobga olinadi.

Membrana yoki ionseliktiv elektrodlar – qattiq yoki suyuq membranaga sorbsiyalanadigan biror ionga nisbatan qaytar elektrodlar. Bunday elektrodlarning real potensiali sorbsiyalanadigan ionlar faolligiga bog'liq.

Qattiq membranalik elektrodlar ikkala tomonida bir xil aniqlanuvchi ionlari bo'lgan turli konsentratsiyali eritmalar orasidagi yupqa membranadan iborat. Bu eritmalardan biri standart (aniq konsentratsiyali) eritma va ikkinchisi aniqlanuvchi ion konsentratsiyasi noma'lum bo'lgan, tahlil etiluvchi eritma. Membrananing ikkala tomonidagi ionlar konsentratsiyalari har xil bo'lgani sababli ionlar miqdori ham har xil, binobarin membrananing ikkala tomonidagi zaryadlar soni ham har xil bo'ladi. Buning natijasida potensialning membrana farqi vujudga keladi.

Ionselektiv membrana elektrodlarining nazaryasi mukammal ishlab chiqilgan.

Membrana ion-selektiv elektrodlar vositasida bajariladigan tahlil *ionometriya* deb ataladi.

Yuqorida bayon etilganidek potensiometrik usulda ishlatiladigan elektrokimyoviy yacheyka tarkibida ikkita: - indikatorli va solishtirma elektrod bo'ladi. Yacheykada hosil bo'ladigan EYuK mazkur ikki elektrodlarning potensiallar farqiga teng. Potensiometrik o'lchov sharoitida solishtirma elektrodning potensiali o'zgarmasligi sababli o'lchanadigan EYuK qiymati faqat indikator elektrodining potensialiga bog'liq, ya'ni eritmadagi aniqlanayotgan ionlar faolligiga bog'liq. Tahlil etilayotgan eritmadagi modda konsentratsiyasini aniqlash indikator elektrodi potensialini solishtirma elektrodga nisbatan o'lchashga asoslangan.

Eritmadagi modda konsentratsiyasini aniqlash vositasiz potensiometriya yoki potensiometrik titrlash usullarida bajarilsa-da, ikkinchisi, tahlilda ko'proq qo'llanadi.

10.2.2. Vositasiz potensiometriya

Vositasiz potensiometriya, odatda, darajalash grafigi yoki standart qo'shish usulida bajariladi.

a) Darajalash chizmasi usuli. Aniqlanuvchi moddaning muayyan konsentratsiyali 5–7 ta etalon eritmalari tayyorlanadi. Tayyorlangan etalon eritmalardagi aniqlanuvchi modda konsentratsiyasi va ion kuchi tahlil etiladigan eritma konsentratsiyasi va ion kuchiga qanchalik yaqin bo'lsa, xatolik shuncha kam bo'ladi. Barcha eritmalar ion kuchining o'zgarmasligi uchun indifferent elektrolit qo'shiladi. Tayyorlangan etalon eritmalarning har biri elektrokimyoviy (potensiometrik) yacheykaga quyib, unga tushirilgan indikator va standart elektrodlar orasidagi potensiallar farqi o'lchanadi.

Etalon eritma quyilishidan avval stakan va elektrodlar distillangan suv bilan yaxshilab yuvilgach, etalon eritmaning EYuK qiymati o'lchanadi. Olingan natijalar asosida EYuK lgc (bunda c-etalon

eritmadagi aniqlanuvchi modda konsentratsiyasi) koordinatlarida darajalash chizmasi chiziladi, odatda, bunday chizma chiziqli ko'rinishda bo'ladi.

Shundan keyin yacheyka va elektrodlar distillangan suv bilan yuvilgach, unga tekshiriluvchi eritma quyiladi va EYuK o'lchanadi. Darajalash chizmasidan lg c(x) qiymati, ya'ni tahlil etilgan eritmadagi aniqlanuvchi modda c(x) konsentratsiyasi topiladi.

b) Standartlarni qo'llash usuli. Elektrokimyoviy yacheykaga tahlil etilayotgan eritmaning V(x) hajmi qo'yiladi va yacheykaning EYuK qiymati o'lchanadi. So'ngra o'sha eritmaga, standart eritmani kichik ammo aniq o'lchangan V(st) hajmini qo'shib, yana EYuK o'lchanadi.

Tahlil etiluvchi eritmadagi aniqlanuvchi modda c(x) konsentratsiyasi quyidagi formulada hisoblanadi:

$$c(X) = c(ct)\frac{V(ct)}{V(x)+V(ct)}\left[10^{n\Delta E/0,059} - \frac{V(x)}{V(x)+V(ct)}\right]^{-1} \quad (10.17)$$

bunda ΔE–EYuK o'lchangan ikki qiymat orasidagi farq, n-elektrod reaksiyasida qatnashayotgan elektronlar soni.

Vositasiz potensiometryani qo'llanishi. Vositasiz potensiometriya vodorod ionlari (eritmani pH qiymati), anionlar va metall ionlari (ionometriya) konsentratsiyalarini aniqlashda qo'llanadi.

Vositasiz potensiometriyani qo'llashda indikator elektrodini tanlash va muvozanat potensialini aniq o'lchash muhim ahamiyatga ega.

Eritmalarning pH qiymatini o'lchash uchun indikator elektrodi sifatida, potensiali vodorod ionlarini konsentatsiyasiga bog'liq bo'lgan, shisha, vodorodli xingidron va boshqa elektrodlar ishlatiladi. Ko'pincha vodorod ionlari bo'yicha qaytar bo'lgan shisha membrana elektrodi ishlatiladi. Shisha elektrodning potensiali vodorod ionlarining konsentratsiyasiga bog'liq bo'lgani sababli, tarkibida shisha elektrod bo'lgan elektr zanjirning EYuK qiymati xona haroratida, quyidagi tenglik bilan tavsiflanadi:

$$E=K+0{,}059\text{pH}$$

bunda K–doimiy son, membrana materiali va solishtirma elektrod tabiatiga bog'liq. Shisha elektrod pH qiymatlarini pH=0–10 (ko'pincha pH=2–10) oralig'ida yuqori qaytuvchanlik va barqarorlik bilan aniqlash imkoniga ega.

Ilgari ko'p qo'llangan *xingidron elektrod*–elektrodlarni oksidlanish-qaytarilish turiga mansub bo'lib, uning potensiali ham vodorod ionlari konsentratsiyasiga bog'liq. Bu elektrod, xinon va gidroxinon ekvimolar nisbatidagi $C_6H_4O_2 \cdot C_6H_4(OH)_2$ (suvda kam eriydigan to'q yashil kukun) xingidron bilan to'yintirilgan, kislota (odatda, HCl) eritmasiga tushirilgan platina simidan iborat. Xingidron elektrodi sxematik ravishda quyidagidek tasvirlanadi Pt (xingidron) HCl.

Xingidron elektrodida quyidagi oksidlanish-qaytarilish reaksiyasi sodir bo'ladi:

$$C_6H_4O_2+2H^+ 2e \rightarrow C_6H_4(OH)_2$$

Xingidron elektrodning xona haroratidagi potensiali quyidagi formula bilan tavsiflanadi:

$$E=E^0-0{,}059 \text{ pH}$$

Xingidron elektrodida eritmaning pH=0–8,5 qiymatlari oralig'ida o'lchash mumkin pH < 0 sharoitda xingidron gidrolizlanib, (gidrolitik parchalanib) ketadi pH > 8,5 bo'lgan sharoitda xingidron kuchsiz kislota sifatida neytrallanish reaksiyasiga kirishadi.

Kuchli oksidlovchi va qaytaruvchilar bo'lgan muhitda xingidron elektrodidan foydalanish mumkin emas.

Membrana ion – selektiv elektrodlar, yuqorida bayon etilgandek turli kationlar (Li^+, Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Cd^{2+}, Fe^{2+}, Ni^{2+} va boshqalar) va anionlar (F^-, Cl^-, Br^-, J^-, S^{2-} va boshqalar) ni aniqlashni ionometrik usulida ishlatiladi.

Vositasiz potensiometriya sodda va tezkor bo'lib, amaliyot uchun eritmaning kichik hajmi kifoya qiladi.

10.2.3. Potensiometrik titrlash

Eritmani titrlash uchun sarflangan titrant hajmini titrlash jarayonida indikator va solishtirma elektrodlardan iborat galvanik element EYuK ni o'lchab borish *potensiometrik titrlash* deb ataladi. Potensiometrik titrlashda elektrokimyoviy yacheykadagi tahlil etiluvchi eritma tegishli titrant bilan titrlanib, TSN galvanik zanjirning EYuK qiymati keskin o'zgarishi ,ya'ni tegishli ion konsentratsiyasiga sezgir, indikator elektrodining potensialini ekvivalent nuqtada keskin o'zgarishi asosida aniqlanadi. Qo'shilgan titrant hajmiga ko'ra indikator elektrod potensialining o'zgarishi o'lchab boriladi. Olingan natijalar asosida potensiometrik titrlash egrisi chiziladi va shu grafikdan EN da sarflangan titrant hajmi topiladi.

Potensiometrik titrlashda kimyoviy indikator qo'llash ehtiyoji qolmaydi.Potensiali, titrlash reaksiyasi qatnashayotgan (yoki hosil bo'layotgan) ionlar konsentratsiyasiga sezgir bo'lgan indikator elektrodi tanlanadi. Solishtirma elektrodning potensiali titrlash davomida o'zgarmasdan saqlanishi shart. Ikkala elektrod elektrokimyoviy yacheykada bevosita yoki tok o'tkazuvchi indifferent elektrolit eritmasi (elektrolitik kalit) bilan tutashtirilgan ikkita idishga o'rnatiladi. Tahlil etiluvchi eritma quyilgan idishga indikator elektrodi, tok o'tkazuvchi indiferent elektrolit eritmasiga solishtirma elektrod o'rnatiladi. Magnit aralashtirgich yordamida aralashtirib turilgan, tahlil etiluvchi eritmaga titrantning teng ulushlari qo'shib har gal potensiallar farqi o'lchab boriladi. ENga yaqinlashgach, titrlash oxirida, titrant tomchilab, sekin-asta qo'shiladi va qo'shilgan har tomchidan so'ng elektrodlar orasidagi potensial farqi o'lchab (yozib) boriladi.

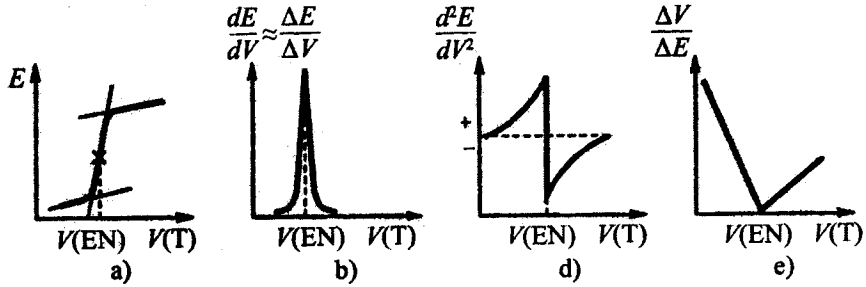
Elektrodlar orasidagi potensiallar farqi katta qarshilikdagi potensiometrda o'lchanadi.

Potensiometrik titrlash egrisi. Elektrokimyoviy yacheykaning EYuK qiymatini ~ aniqlanuvchi eritmaga qo'shilgan titrant hajmidan bog'lanish chizmasi potensiometrik titrlash egrisi deb ataladi.

Potensiometrik titrlash egrisi turli koordinatlarda chiziladi:

E-V(T) koordinatlarida chizilgan titrlash egrisi (ba'zan titrlashning integral egrisi) deyiladi.

dE/dV-V(T) va d^2E/dV^2-V(T) koordinatlardagi egrilik titrlashni differensial egrisi deb ataladi. Gran usulidagi titrlash egrisi $\Delta V/\Delta E$-V(T) koordinatlarda chiziladi bunda E-potensiometrik yacheykaning E.Yu.K. qiymati va V(T) qo'shilgan titrantning hajmi, ΔE-titrantning ΔV hajmi qo'shilganda potensialning o'zgarishi 10.1– rasmda potensiometrik titrlashni har xil turlari tasvirlangan.



10.1-rasm. **Potensiometrik titrlash turlari:**

E – o'lchangan EYuKning qiymatlari; V(T) – qo'shilgan titrantning hajmi; EN(V) – ekvivalent nuqtada sarflangan titrantning hajmi.

a) E – V(T)koordinatlaridagi titrlash egrisi; b, d) titrlashning differensial egriliklari; e) Gran usulida chizilgan titrlash egrisi.

Titrlashning ENsida sarflangan titrant hajmi (EN)V ni faqat chizma usulda emas, balki (10.18) formula asosida hisoblash ham mumkin:

$$(E.N)\ V=V_1+(V_2-V_1)\frac{A_1}{A_1-A_2} \qquad (10.18)$$

bunda V_1 – ENgacha qo'shilgan titrantning so'nggi hajmi, V_2 – EN sidan keyin dastlabki o'lchashga tegishli sarflangan titrant hajmi:

$$A_1=\Delta(\frac{\Delta E}{\Delta V_1}),\ A_2=\Delta(\frac{\Delta E}{\Delta V_2}),$$

10.1- jadvalda, farmakopeya misoli tariqasida, potensiometrik titrlash natijalari va hisoblari keltirilgan.

10.1- jadvaldagi ma'lumotlardan (10.18) formula asosida (EN)V qiymatini hisoblaymiz- jadvaldagi ma'lumotga ko'ra $\Delta E/\Delta V$ maksimal qiymati 1000ga teng bo'lgan holatlar yaqinida V_1=5,20 va V_2=5,30: A_1=720, A_2=450. Shu qiymatlarni (10.18) formulaga qo'ysak,

$$EN(v) = 5{,}20 + (5{,}30 - 5{,}20)\frac{720}{720-450} = 5{,}26 \text{ sm}^3.$$

10.1- jadval

Potensiometrik titrlash natijalarini hisoblash misoli

V, sm³	ΔV, sm³	E, mv	ΔE, mv	ΔE/ ΔV	(ΔE/ ΔV)=A
5,00		250			
	0,10		13	130	
5,10		263			+150
	0,10		28	280	
5,20		291			+720
	0,10		100	1000	
5,30		391			-450
	0,10		55	550	
5,40		446			-330
	0,10		22	220	
5,50		468			-120
	0,10		10	100	
5,60		478			

Potensiometrik titrlashning qo'llanishi. Mazkur usul unversal bo'lib, titrlashni barcha: kislota-asos, oksidlanish qaytarilish, kompleksonometrik cho'ktirish, suvsiz muhitda titrlash usullarida TSN aniqlashda qo'llash mumkin. Indikator elektrodi sifatida shisha, simob ionselektiv, platina va kumush elektrodlari, solishtirma elektrod sifatida – kalomel va kumush xlorid elektrodlar ishlatiladi.

Potensiometrik titrlash usuli yuqori aniqlik, sezgirlikka ega bo'lib, loyqa suspenziyalar, rangli va suvsiz muhitda ham ishlatilishi bitta

eritmadagi turli anionlarni masalan, argentametrik titrlashda xlorid va yodid ionlarni aniqlash mumkin.

Potensiometrik titrlash usullarida ko'pchilik dorivor moddalar masalan, askorbin kislotasi, sulfanilamid preparatlari, barbituratlar, alkaloidlar va boshqalarni aniqlash mumkin.

10.3. KONDUKTOMETRIK TAHLIL (KONDUKTOMETRIYA)

Kuchli elektrolit eritmasining elektr o'tkazuvchanligini eritma konsentratsiyasiga bog'liqligini, birinchi bo'lib 1885-yilda topgan olmoniyalik olim F.V.Kolraush (1840–1910-y) konduktometrik tahlil ixtirochisi hisoblanadi. XX asrning 40-yillarida yuqori chastotali konduktometrik titrlash usuli ishlab chiqildi. XX asrning 60-yillaridan boshlab konduktometrik detektorlar suyuqlik xromatografiyasida qo'llana boshlandi.

10.3.1. Usulning tamoyili. Asosiy tushunchalari

Konduktometrik tahlil elektrolit eritmasining elektr o'tkazuvchanligini eritma konsentratsiyasiga bog'liqligini o'lchashga asoslangan.

Elektrolit eritmasining elektr o'tkazuvchanligi, shisha idish (stakan)ga kavsharlab qo'yilgan ikkita elektroddan iborat elektrokimyoviy yacheykada o'lchanadi. Yacheykadagi elektrolit eritmasidan o'zgaruvchan elektr toki o'tkaziladi. Ko'pchilik elektrodlar platina metallidan tayyorlanadi. Elektrod hajmini oshirish maqsadida uning sirti platinalik tuz eritmasidagi platina ionlarini elektrokimyoviy cho'ktirish vositasida g'ovakli platina bilan qoplanadi (Platinalangan platinaelektrodi).

Elektroliz va elektrodlarning qutblanishini oldini olish maqsadida konduktometrik o'lchashlar o'zgaruvchan elektr tokida bajariladi.

O'tkazgichlarning birinchi turi- metallardagi kabi, elektrodlar orasidagi eritma qatlamining qarshiligi (R) mazkur qatlam qalinligi (l) ga to'g'ri va elektrodlar yuzasi (S)ga teskari mutanosib

$$R = \rho \frac{l}{S} = \frac{l}{kS}, \qquad (10.19)$$

bu tenglamada koeffitsiyent ρ-solishtirma elektir qarshilik va uning teskari qiymati $k=1/\rho$ solishtirma elektr o'tkazuvchanlik deb ataladi. Elektr qarshiligi R-om birligida eritmaning qavat qalinligi l–santimetrda, elektrodlarning yuzasi sm^2–da o'lchangani sababli solishtirma elektr o'tkazuvchanlik $Om^{-1} \cdot sm^{-1}$ (ba'zan $Om \cdot sm^{-1}$) birlikda ifodalanadi.

Solishtirma elektr o'tkazuvchanlikning k fizik ma'nosi 1 sm^3 eritmaning elektr o'tkazuvchanligi bo'lib, yuzasi 1 sm^2, elektrodlar orasidagi masofa 1 sm bo'lgan eritma ustunining 1 volt kuchlanish berilgandagi elektr o'tkazuvchanlik – 1V/sm ma'nosini anglatadi.

Solishtirma elektr o'tkazuvchanlikning qiymati elektrolit va erituvchining tabiati, eritma konsentratsiyasi va haroratga bog'liq.

Eritmaning konsentratsiyasi ortgan sayin elektr o'tkazuvchanlik avval ortadi, so'ngra maksimumdan o'tgach kamayadi. Elektr o'tkazuvchanlikning bunday o'zgarishining sababi quydagicha tushuntiriladi. Kuchli yoki kuchsiz elektrolit eritmasi konsentratsiyasi ortganda tok o'tkazuvchi zarralar, ionlar soni ortadi. Shuning uchun eritmaning elektr o'tkazuvchanligi (eritmadan o'tayotgan tok kuchi) ortadi. So'ngra eritma konsentratsiyasi ortgan sari uning qovushqoqligi, ionlarning elektrostatik tortishuvi ortadi (ionlar harakatchanligi kamayadi). Natijada konsentratsiya ortgani bilan elektr o'tkazuvchanlik ortmaydi.

Kuchsiz elektrolit eritmasida konsentratsiya ortgan sari elektrolitning dissotsiatsiya darajasi kamayadi bu esa tok o'tkazuvchi zarra-ionlar sonining kamayishi binobarin solishtirma elektr o'tkazuvchanlikning kamayishiga sabab bo'ladi. Kuchli elektrolit eritmasini konsentratsiyasing ortganda ion assotsiatlar (ikki, uch va undan ortiq

ionlarning birikuvi) hosil bo'ladi va bu ham elektr o'tkazuvchanlikning kamayishiga sabab bo'ladi.

Ko'rsatilgan omillar majmuasi elektrolit eritmasi solishtirma elektr o'tkazuvchanligini yuqoridagi tartibda o'zgarishiga sabab bo'ladi.

Harorat ortganda eritma qovushqoqligi kamayishi, ionlar harakatchanligining ortishi, kuchsiz elektrolitlarda esa dissotsiatsiya (elektrolit molekulasini ionlarga ajralish) darajasi ortgani sababli solishtirma elektr o'tkazuvchanlik ortadi. Shuning uchun miqdoriy konduktometrik o'lchov, konduktometrik yacheyka termostatlangan holda o'zgarmas haroratda bajariladi.

Kondutometriyada solishtirma elektr o'tkazuvchanlikdan tashqari *ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik* λ *va molar elektr o'tkazuvchanlik* μ *ishlatiladi.*

Ekvivalent elektr o'tkazuvchanlikning fizik mohiyati – 1 sm masofada joylashgan bir xil elektrodlar orasida 1 g · ekv erigan moddasi bo'lgan bir 1 sm^3 eritmaning elektr o'tkazuvchanligidir.

Ekvivalent molar massaga zaryad soni birga teng bo'lgan zarralarga teng ulush olinadi. Masalan, H^+, Br^-, $\frac{1}{2}Cu^{2+}$, $1/3Fe^{3+}$ va h.k.

Shunday qilib, solishtirma elektr o'tkazuvchanlik k turli konsentratsiyali eritmalar 1 sm^3 hajmining elektr o'tkazuvchanligini tavsiflasa, ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik λ 1 gramm ekvivalent elektrolitning elektr o'tkazuvchanligini tavsiflaydi eritmaning hajmi turlicha bo'lishi mumkin.

Elektrolit eritmasining konsentratsiyasi kamaygan sari ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik ortaboradi. Cheksiz suyultirilgan elektrolitning ekvivalent elektr o'tkazuvchanligi maksimal qiymatga ega bo'ladi. Ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik solishtirma o'tkazuvchanlik kabi harorat oshgan sari ortadi.

Ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik λ solishtirma elektr o'tkazuvchanlik κ bilan quyidagicha (10.20) bog'langan.

$$\lambda = \frac{1000 \cdot \kappa}{c} sm^{-1} \cdot g\ ekv^{-} \cdot sm^2, \qquad (10.20)$$

bunda c–ekvivalent molar konsentratsiya.

Kol'raushning *ionlarni mustaqil harakati* qonuniga muofiq elektrolitning *cheksiz suyultirilgan eritmasidagi* ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik λ_∞ yoki (λ^o) kation va anionlarni chegaraviy harakatchanliklari (λ^o_+ va λ^o_-) yig'indisiga teng, ya'ni cheksiz suyultirilgan eritmadagi ionlar harakatchanligiga teng:

$$\lambda_\infty = \lambda^o_+ + \lambda^o_- \qquad (10.21)$$

Muayyan erituvchidagi ionning chegaraviy harakatchanligi berilgan haroratda o'zgarmas kattalik bo'lib, mazkur ionning elektrik harakatchanligini ifodalovchi doimiy (ya'ni, ayni ionga xos) kattalikdir.

10.2-jadvalda misol tariqasida ba'zi ionlarning suvli eritmadagi chegaraviy harakatchanligi keltirilgan.

10.2-jadval

25°da, suvli eritmadagi ba'zi ionlarning chegaraviy harakatchanlik λ^o qiymatlari

Kation	λ^o, Om · mol^{-1} · sm^2	Anion	λ^o, Om · mol^{-1} · sm^{-1}
H+	349,8	OH	198,3
Rb^+	77,5	$1/4[Fe(CN)_6]^{4-}$	111
Cs^+	77,2	$1/3[Fe(CN)_6]^{3-}$	99,1
NH_4^+	73,7	$1/2CrO_4^{2-}$	85
K^+	73,5	$1/2SO_4^{2-}$	80,8
$½Pb^{2+}$	70	Br^-	78,1
$1/3Fe^{3+}$	68	J^-	76,8
$½Ba^{2+}$	61,6	Cl^-	76,4
Ag^+	62,2	NO_3	71,5
$½Ca^{2+}$	59,5	$1/2CO_3^{2-}$	69,3
$½Zn^{2+}$	54	$1/3PO_4^{3-}$	69
$½Fe^{2+}$	53,5	ClO_4	67,3
$½Mg^{2+}$	53	F^-	55,4
Na^+	50,11	HCO_3^-	44,5
Li^+	38,68	CH_3COO^-	40,9

10.3-jadvalda suvli eritmalardagi ionlarning chegaraviy harakatchanligiga haroratni, 10.4-jadvalda esa erituvchi tabiatining ta'siri ko'rsatilgan.

10.3-jadval

Suvli eritmalarda ba'zi ionlar chegaraviy harakatchanligi λ° ga haroratning ta'siri

Ion	λ°, Om · mol^{-1} · sm^2				
	0	18	25	55	100
H^+	225	315	349,8	483,1	630
Li^+	19,4	32,8	38,5	68,7	115
Na^+	26,5	42,8	50,1	86,8	143
K^+	40,7	63,9	73,5	119,2	195
Rb^+	43,9	66,5	77,8	124,2	–
Cs^+	44	67	77,2	127,6	200
Ag^+	33,3	53,5	62,2	–	176
$1/2Ca^{2+}$	31,2	50,7	59,5	–	180
$1/2Ba^{2+}$	34	54,6	63,6	–	195
OH^-	105	171	198,3	–	450
Cl^-	41	66	76,4	126,4	212
Br^-	42,6	68	78,1	127,8	–
J^-	41,4	66,5	76,8	125,4	–
$1/2SO_4^{2-}$	41	68,4	80	–	260
CH_3COO^-	20,3	34	40,9	–	130

10.4-jadval

Turli erituvchilarda ba'zi ionlarning 25°C dagi chegaraviy harakatchanligi

Ion	λ°, Om · mol^{-1} · sm^2				
	Suv	Metanol	Etanol	Atsiton	Nitrobenzol
H^+	349,8	143	59,3	88	23
Na^+	50,11	45,2	18,7	80,0	17,2
K^+	73,5	52,4	22,0	82,0	19,2
Ag^+	62,2	50,3	17,5	88	18,6
Cl^-	76,4	52,9	24,3	111,0	17,3
Br^-	78,1	55,5	5,8	113,0	19,6

Chegaraviy konsentratsiyadagi ionlar harakatchanligi λ doimiy qiymat bo'lmay eritma konsentratsiyasiga (10.5- jadval) bog'liq, konsentratsiya ortgan sari ionlar harakatchanligi kamaya boradi.

10.5-jadval

Eritmalarni turli konsentratsiyalari (c)da ionlar harakatchanligining λ qiymatilari

c, mol/ dm^2	λ^o, Om · mol^{-1} · sm^2						
	H^+	Li^+	Na^+	K^+	OH^-	Cl^-	F^-
0,001	314,2	32,5	42,3	63,1	171	65,0	45,5
0,01	307,0	30,1	40,0	60,4	167	61,5	43,2
0,1	294,4	27,5	35,4	55,4	157	55,5	38,0

Elektrolit eritmasining molar elektr o'tkazuvchanligi μ uni ekvivalent elektr o'tkazuvchanligi kabi hisoblanadi:

$$\mu = \frac{100\kappa}{c} \qquad (10.22)$$

bunda c – eritmadagi elektrolitning molar konsentratsiyasi. Molar elektr o'tkazuvchanlikning birligi ekvivalent elektr o'tkazuvchanligining birligi kabi Om · mol^{-1} · sm^2.

Miqdoriy konduktometrik tahlil elektr o'tkazuvchanlikning konsentratsiyaga bog'lanishini ifodalovchi (10.20) va (10.22) tenglamalarga asoslangan.

Konduktometrik tahlilda vositasiz konduktometriya va konduktometrik titrlash usullari qo'llanadi.

10.3.2. Vositasiz konduktometriya

Vositasiz konduktometriyada tahlil etiluvchi eritma konsentratsiyasi eritmaning solishtirma elektr o'tkazuvchanligini o'lchab aniqlanadi. O'lchangan natijalar hisoblash yoki darajalash chizmasi usullarida ishlab chiqiladi.

Hisoblash usuli (10.20) tenglama asosida eritmadagi elektrolit ekvivalent molar konsentratsiyasi solishtirma elektr o'tkazuvchanlik k va ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik orqali hisoblanadi:

$$c = \frac{1000 \cdot \kappa}{\lambda}. \qquad (10.23)$$

Solishtirma elektr o'tkazuvchanlik termastatlangan konduktomerik yacheyka elektr qarshiligini o'lchab aniqlanadi.

Eritmaning ekvivalent elektr o'tkazuvchanligi λ kation λ_+ va anion λ_- lar harakatchanliklari yig'indisiga teng:

$$\lambda = \lambda_+ + \lambda_-$$

Kation va anionlar harakatchanliklari ma'lum bo'lsa, konsentratsiyani (10.24) formuladan hisoblash mumkin:

$$c = \frac{1000 \cdot \kappa}{\lambda_+ + \lambda_-}. \qquad (10.24)$$

Suvda oz eruvchan elektrolitlar (kalsiy, bariy sulfatlari, kumush galogenidlari va boshqalar) to'yingan eritmasining konsentratsiyasi vositasiz konduktometriya usulida shunday hisoblanadi.

Misol tariqasida kumush xloridning AgCl suvdagi eruvchanligi, ya'ni to'yingan eritmasi konsentratsiyasini 25°C vositasiz konduktometrik aniqlashni ko'rib chiqamiz. (10.24) tenglamaga asosan.

$$c = \frac{1000 \cdot \kappa}{\lambda(Ag^+) + \lambda(Cl^-)}.$$

Kumush xlorid suvdagi eritmasining solishtirma elektr o'tkazuvchanligi k kumush xlorid tahlil etilgan eritmasining k_i

qiymatdan toza suvning $k(H_2O)$ solishtirma elektr o'tkazuvchanlik qiymatining ayirmasiga teng:

$$k = k_i - k(H_2O)$$

Kumush xloridning suvdagi eruvchanligi juda oz bo'lganiligi sababli undagi kumush kationi va xlorid anioni harakatchanliklarini chegaraviy suyultirigan eritmadagi harakatchanlik, ya'ni $l^+(Ag^+) = l^o(Ag^+) = 62,2$, $l(Cl^-) = l^o(Cl^-) = 76,4$. (10.2-jadvalga qarang) teng deb qabul qilish mumkin:

$$c = \frac{1000[\kappa_i - \kappa(H_2O)]}{62,2 + 76,4}. \qquad (10.24')$$

Darajalash chizma usuli. Har birida aniqlanuvchi modda konsentratsiyasi aniq bo'lgan qator etalon eritmalar tayyorlanadi va termostatlangan konduktometrik yacheykada ularning solishtirma elektr o'tkazuvchanligi o'lchanadi. Olingan natijalar asosida absissa o'qiga etalon eritmalar konsentratsiyalari ordinataga – solishtirma elektr o'tkazuvchanlik qiymatlarini qo'yib, darajalash chizmasi chiziladi. (10.24) tenglamaga muofiq solishtirma elektr o'tkazuvchanlikning o'zgarishi konsentratsiyalarni tor oralig'ida, odatda, to'g'ri chiziqli ko'rinishda bo'ladi.

(10.24) tenglamadagi kation va anionlar, harakatchanligi sezilarli darajada o'zgarib ketadigan konsentratsiyalar oralig'ida to'g'ri chiziqli bog'lanishdan chetlanish kuzatiladi.

So'ngra aynan o'sha sharoitda noma'lum konsentratsiyalik c_x tahlil etiluvchi eritmadagi elektrolitni solishtirma elektr o'tkazuvchanligi $k(x)$ o'lchanadi va darajalash chizmasidan $k(x)$ga tegishli $c(x)$ qiymati topiladi. Masalan, bariyli suvdagi (bariy gidroksidni to'yingan eritmasi) bariyning miqdori aynan shu usulda aniqlangan.

Vositasiz konduktometriyaning qo'llanishi. Vositasiz konduktometriya usuli sodda, juda sezgir (~10^{-4}mol /dm^3), xatolik nisbatan kam ±2% gacha. Ammo bu usul selektivligi kam.

Vositasiz konduktometriya tahlilda kam qo'llanadi. Bu usul oz eruvchan elektrolitlar eruvchanligini, distillangan suv va ozuqa mahsulotlar (sut, ichimliklar va boshqalar) sifat nazoratida, mineral, dengiz suvidagi tuzlarning umumiy miqdorini aniqlashda ishlatiladi.

10.3.3. Konduktometrik titrlash

Konduktometrik titrlash konduktometrik yacheykadagi ikkita inert (odatda, platina) elektrodlar orasidagi tahlil etiluvchi eritmani elektr o'tkazuvchanligini, titrlash jarayonida, o'zgarishini o'lchab bajariladi. Olingan natijalar asosida titrlanuvchi eritma elektr o'tkazuvchanligini qo'shilgan titrant hajmidan (bog'lovchi) bog'liqlik konduktometrik titrlash egrisi chiziladi. Titrlashning so'nggi nuqtasi, aksariyat hollarda, titrlash egrisini ikki (10.2-rasmida ko'rsatilgan) qismi ekstrapolatsiya chiziqlarini kesishgan nuqtasidan topiladi. Shu sababdan EN yaqinida o'z rangini o'zgartiruvchi indikator qo'llash ehtiyoji yo'q.

Konduktometrik titrlashning turli: kislota-asos, kompleks hosil bo'lish reaksiyalariga qo'llash mumkin.

Reaksiyaga kirishayotgan yoki reaksiya natijasida hosil bo'layotgan ionlarning xiliga ko'ra konduktometrik titrlash egrilari turli ko'rinishda bo'ladi.

10.2-rasmda konduktometrik titrlash egrilarining ba'zi turlari sxematik tasvirlangan. 10.2-rasmdagi (a) holatda kuchli kislotani kuchli asos (ishqor) bilan masalan, xlorid kislotaning natriy gidroksid bilan titrlash tasvirlangan:

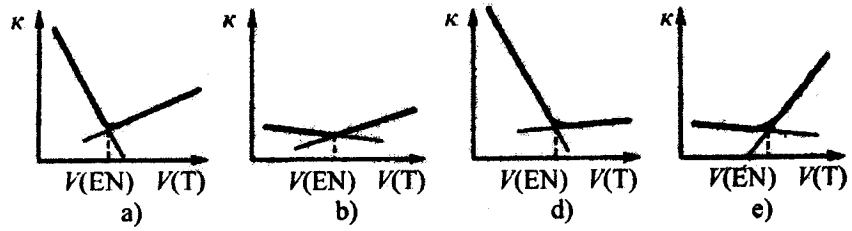
$$\underset{T}{NaOH} + \underset{X}{HCl} = NaCl + H_2O$$

Ion ko'rinishida

$$(Na^+ + OH^-) + (H^+ + Cl^-) = (Na^+ + Cl^-) + H_2O$$

Kislota titrlangan sari titrlanuvchi eritma elektr o'tkazuvchanligi keskin kamayadi chunki eritmadagi harakatchanligi yuqori bo'lgan

vodorod ionlari H^+ sarflanib (suvga aylanib) kamaya boradi. EN dan keyin, titrlanuvchi eritmada harakatchanligi vodorod ionlaridan kamroq bo'lsa-da, yetarli harakatchan gidroksil ionlari ortaborgan sari eritmada elektr o'tkazuvchanlik ortaboradi.



10.2-rasm. **Konduktometrik titrlashning ba'zi turlarining sxematik tasviri k-solishtirma elektr o'tkazuvchanlik, V(T) qo'shilgan titrant hajmi:**

a) kuchli kislota eritmasining ishqor eritmasi bilan titrlash; b) titrlanuvchi modda va titrant ionlarining elektr o'tkazuvchanligi kichik; d) kuchli kislotani natriy gidrokarbonat eritmasi bilan titrlash; e) titrlanuvchi modda ionlari elektrik harakatchanligi kichik, titrant ionlari katta harakatchanlikka ega.

Titrlash egrisidagi bukilish nuqtasi noaniq bo'lganda ENga tegishli titrant hajmini 10.2-rasmda ko'rsatilgandek, ikkita urinma to'g'ri chiziqlarining kesishgan niqtasini absissa o'qiga to'g'ri kelgan qiymatidan topiladi. Tasvirda vertikal punktir chiziq bilan ko'rsatilgan.

10.2-rasmdagi (b) egrilik titrant va titrlanuvchi modda ionlarining teng va kichik harakatchanlikga ega bo'lgan holatiga mansub.

10.2- rasmdagi (d) egrilik kuchli kislota eritmasi ionlarining harakatchanligining kichik bo'lgan titrant bilan titrlashga, masalan, xlorid kislotani natriy gidrokarbonat eritmasi bilan titrlashga mansub:

$$\underset{T}{NaHCO_3} + \underset{X}{HCl} = NaCl + H_2O + CO_2$$

Ion holida

$$(Na^+ + HCO_3^-) + (H^+ + Cl^-) = (Na^+ + Cl^-) + H_2O + CO_2$$

Titrlash jarayonida harakatchanligi katta bo'lgan vodorod H^+ ionlari neytrallanadi, shuning uchun EN da eritmaning elektr o'tkazuvchanligi keskin kamayadi EN dan keyin eritmaning elektr o'tkazuvchanligi ortiqcha qo'shilgan titrant ($NaHCO_3$) hisobiga bir oz ortaboradi.

10.2-rasmdagi (*e*) egrilik ionlar harakatchanligi kichik modda eritmasining ionlar harakatchanligi katta bo'lgan moddaning eritmasi bilan titrlashga mansub. Masalan, kalsiy xlorid eritmasini ishqor eritmasi bilan titrlash:

$$\underset{T}{NaOH} + \underset{X}{CaCl_2} = Ca(OH)_2\downarrow + 2NaCl$$

$$2(Na^+ + OH^-) + (Ca^{2+} + 2Cl^-) = Ca(OH)_2 + 2(Na^+ + Cl^-)$$

EN gacha sarflanayotgan kalsiy ionlarining o'rniga natriy kationi paydo bo'layotgani sababli titrlanuvchi eritmaning elektr o'tkazuvchanligi kam o'zgarmoqda. EN dan keyin eritmada harakatchanligi katta gidroksil ionlarining ortib borishi hisobiga eritmaning elektr o'tkazuvchanligi orta bormoqda.

Konduktometrik titrlashning qo'llanishi. Konduktometrik titrlash usuli quyidagi qator afzalliklarga ega. Titrlashni, rangli, loyqa, tiniq bo'lmagan muhitlarda ham bajarish mumkin. Mazkur usulning sezgirligi~10^{-4} mol/dm^3 yetarli darajada yuqori xatoligi 0,1dan 2% gacha. Tahlil avtomatlashtirishi mumkin. Ammo selektivligi kichik, bu esa usulning kamchiligi hisoblanadi.

Yuqori chastotali (radiochastotali) konduktometrik titrlash haqida tushuncha. Titrlash jarayoni, o'zgaruvchan tok chastotasi soniyaiga million tebranishni tashkil etadigan, takomillashgan o'zgaruvchi tokli konduktometrik uskuna vositasida bajariladi. Odatda, elektrodlar elektrolit quyilgan idish – konduktometrik yacheykaning tashqi tomoniga o'rnatiladi va elektrodlar titrlanuvchi eritmaga tutashmaydi.

O'lchangan natijalar asosida konduktometrik titrlash egrisi chiziladi. Titrlashning so'nggi nuqtasi yuqoridagi kabi titrlash egrisini bukilgan, joyidagi chiziqlarni (ekstrapolatsiya) davom ettirib, ular kesishgan nuqtasining absissa o'qidagi qiymatidan topiladi.

10.4. POLAROGRAFIK TAHLIL (POLAROGRAFIYA, VOSITASIZ VOLTAMPEROMETRIYA)

10.4.1. Usulning mohiyati

Polarografik tahlil (Polarografiya). Tashqi potensial ta'sirdagi elektrokimyoviy (polarografik) yacheykaning quyida bayon etilgan elektrik o'lchamarini tahlil etiluvchi eritmadagi modda xossasiga bog'lanishiga asoslangan.

a) Tahlil etiluvchi moddaning mikroelektrodda oksidlanishi (yoki qaytarilishi)da sodir bo'ladigan potensial qiymatini uning (tahlil etiluvchi eritmadagi moddaning) tabiatiga bog'liqligi asosida polarografik sifat tahlil bajariladi.

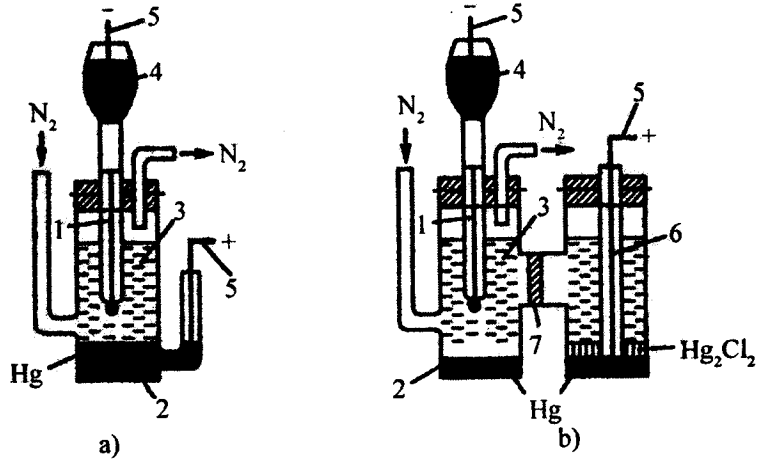
b) Polarografik miqdoriy tahlilda polarografik yacheyka elektrodlariga berilgan potensialning muayyan qiymatida hosil bo'lgan diffuziya elektr tokini tahlil etiluvchi eritmadagi aniqlanayotgan (qaytaruvchi yoki oksidlovchi) modda konsentratsiyasiga bog'liqligiga asoslangan.

Yacheykaga berilgan elektrod potensiali va diffuzion tok qiymatlari, polarografik yacheykadan o'tayotgan tok kuchi qiymatini mikroelektrodga berilgan kuchlanishga bog'liqligini ifodalovchi *polarizatsion yoki volt-amper egrisidan* olinadi, shuning uchun, polarografiya ba'zan vositasiz *voltamperometriya* deb ataladi.

Tomchi simob elektrodi qo'llangan *mumtoz* polarografik usulni 1922-yil chexoslovak olimi Yaroslav Geyrovskiy (1890–1967) kashf etgan. 1925-yilda Ya.Geyrovskiy va M.Shikata polarizatsion egrilarni avtomatik tarzda yozadigan polarograf tuzulishini ishlab chiqishgan. Keyinchalik polarografik usulning turlicha uskunalari ishlab chiqildi.

Tomchi simob elektrodi qo'llangan mumtoz polarografiya mohiyatini qisqa holda ko'rib chiqamiz.

10.3-rasmda tomchi simob mikroelektrodli katod qo'llangan polarografik yacheyka (a) chizmasi tasvirlangan. Tahlil etiluvchi eritma quyiladigan idishda tashqi doimiy tok manbayiga ulangan mikrokatod va makroanod elektrodlari bor. Mikrokatodga, absolut qiymati sekin-asta ortuvchi, manfiy elektrik potensial beriladi.



10.3-rasm. **Tomchi simobli katod va simobli- anod (a) yoki to'yingan kalomel elektrodli (b) polarografik yacheykalar chizmasi:**

1 – tomchi simob elektrodi; 2 – simobli anod; 3 – tahlil etiluvchi eritma; 4 – suyuq simobli idish; 5 – doimiy tok tashqi manbasiga ulanadigan simlar; 6 – to'yingan kalomel elektrodi; 7 – g'ovak shishalik (to'siq).

Yacheykaga o'rnatilgan mikrokatod – simob bilan to'ldirilgan kappillar bo'lib, u suyuq simob to'ldirilgan idishga tutashtirilgan.

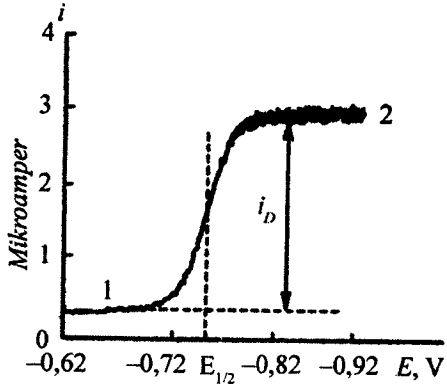
Idishga quyilgan simob unga tutashgan kapillar orqali sekin-asta tomchilab tahlil etiluvchi eritmaga chiqa boshlaydi (shuning uchun u simobli tomchi elektrodi deb ataladi), elektrokimyoviy yacheyka (idish) ostidagi simob mikroelektrodli anod vazifasini bajaradi.

Tomchi simob mikrokatodining, ya'ni kapillardan chiqayotgan simob tomchisining yuzasi kichik anod yuzasi esa nisbatan juda katta.

Mikroelektrod anod sifatida amalda ko'pincha simobli emas balki to'yingan kalomel elektrodi (10.3-b rasm) ishlatiladi va shu anodga nisbatan tomchi simob mikroelektrodining potesiali o'lchanadi.

Tahlil etiluvchi eritmada, polarografik tahlil jarayonida, elektrodlarda zaryadsizlanmaydigan, *fon-elektrolit* ionlari bo'lib, ular aniqlanuvchi modda mikrokatodda qaytarilmasdan avval elektr tokining muayyan qiymatini ta'minlab turuvchi, tok o'tkazuvchi, muhit (fon) sifatida ishlatiladi.

Tahlil etilayotgan eritmadagi M^{n+} kationlarini aniqlanishi lozim bo'lsin. 10.4-rasmda polarografik yacheykadan o'tayotgan tok (i) qiymatini tomchi simob elektrodiga berilgan kuchlanish (E) ortib borishiga ko'ra o'zgarishi polarizatsion voltamper egrisi yoki polarogramma tasvirlangan.



10.4-rasm. **Qo'rg'oshin nitratni suvdagi 0,0005 mol/dm³ konsentratsiyali eritmasini 25°C da yozilgan polarogrammasi (*i* – tok, *E* – kuchlanish):**

1 – qoldiq tok; 2 – chegaraviy tok. Potensial qiymatlari to'yingan kalomel elektrodiga nisbatan o'lchangan i_D – diffuziya toki, $E_{1/2}$ – yarim to'lqin potensiali.

Mikro elektrodga berilayotgan potensialning dastabki qiymatlarida, eritmadagi fon elektrolit ionlari erigan kislorod va qaytarilishi mumkin bo'lgan ba'zi aralashmalar hisobiga, tok qiymati deyarli bir

tekis sekin orta boradi. Polarogrammaning ana shu 1- qismi qoldiq tok deb ataladi. Potensialning muayyan qiymatida, ya'ni *ajralish potensialida* yacheykadagi tok keskin ortadi (*faradey toki*) kuchlanish E ortgan sari faradey toki ayni sharoit uchun mumkin bo'lgan maksimal qiymatga yetadi va undan keyin yana bir tekis va sekin orta boradi.

Polarogrammaning oxirgi 2-qismi *chegaraviy tok* deyiladi. Chegaraviy va qoldiq toklarning farqi *diffuzion tok* i_D deb ataladi.

Kapillardan chiqayotgan simob tomchisi, tomchi sifatida shakllanishi va kapillardan uzilguncha manfiy zaryadlangan bo'ladi. Eritmani elektrodga yaqin simob tomchisi yaqinida aniqlanuvchi moddaning M^{n+} kationlari bo'lib, ular simob tomchisida quyidagicha qaytarilib, zaryadsizlanadi:

$$M^{n+}+ne+Hg=M(Hg)$$

M-metallning amalgamasi M(Hg). Kuchlanish faqat M^{n+} ionining qaytarilishi uchun yetarli qiymatga yetganda ko'rsatilgan jarayon sodir bo'ladi. Mikroelektrodga berilgan ko'chlanish M^{n+} ionini qaytarilish potensialiga tenglashganda bu kationlar simobli katodda tezda zaryadsizlanadi, shu sababdan polarografik yacheykadagi tok keskin ortadi. Mikroelektrod sirtiga yaqin qavatda M^{n+} kationlar konsentratsiyasi (kationlar metallgacha qaytarilgani sababli) tahlil etiluvchi boshlang'ich eritmadagi konsentratsiyaga nisbatan keskin kamayadi.

Simob tomchisi atrofini o'rab turgan eritma qatlamiga M^{n+} kationlarining yaqinlashuvi eritma hajmidagi M^{n+} kationlar diffuziyasi hisobiga amalga oshadi va ularning diffuziya tezligiga bog'liq. Simob tomchi elektrodiga berilayotgan potensial ortgan sari diffuziya tezligi maksimal qiymatgacha ortadi va o'zgarmas qiymatga yetadi, binobarin kationlarning eritmadagi mavjud konsentratsiyasida polarografik yacheykadagi tok ham maksimal va doimiy qiymatga yetadi. Statsionar, doimiy chegaraviy tok qaror topadi.

Eritmadagi M^{n+} kationlari konsentratsiyasi oshirilsa katodda muntazam qaytarilayotgan kationlar soni ortadi, ya'ni chegaraviy diffuziya toki ham ortadi, shunday qilib, polagrafik yacheykadagi

chegaraviy diffuziya tokining qiymati tahlil qilinuvchi eritmadagi tomchi simob elektrodida qaytarilayotgan aniqlanuvchi modda (yoki ion) konsentratsiyasiga bog'liq. Aniqlanuvchi moddaning qaytarilish potensiali esa zaryadsizlanayotgan zarralar tabiatiga bog'liq bo'lib, ularning konsentratsiyasiga bog'liq emas.

Tomchi simob elektrodida qaytarilayotgan kationlar miqdori juda oz bo'lib, eritma hajmidagi mazkur kationlar konsentratsiyasining o'zgarishiga deyarli ta'sir etmaydi.

Mikrokatodda zaryadsizlanayotgan modda – *depolarizator, polarografik faol, elektrofaol* deb ataladi. Bunday nomlash nisbiy ma'noga ega bo'lib, ayni potensialda polarografik faol bo'lmagan modda kattaroq potensialda polarografik faol bo'lishi mumkin.

Amalda ajralish potensialining o'rniga diffuzion tokning yarmiga to'g'ri kelgan yarim to'lqin potensiali $E_{1/2}$ aniqlanadi (10.4-rasmga qarang).

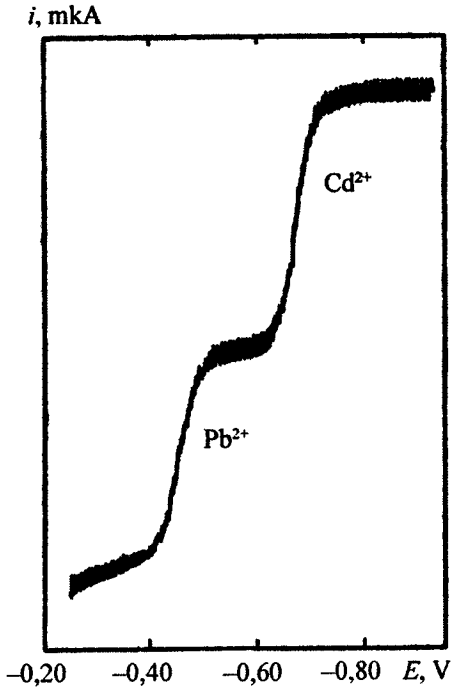
Hosil bo'lgan polarografik egrilik yuqorida bayon etilgandek *polarogramma* yoki *polagrafik to'lqin* deb ataladi. Tomchi simob elektrodi ishlatilganda polarogrammada tokning ossillatsiyasi (tok qiymatining tebranishi) kuzatiladi. Har bir ossillatsiya kapillar elektrod uchida simob tomchisining shakllanishi va uzilishiga mansub.

Ba'zi zamonaviy polagraflarda elektr toki tomchi shakllanishining oxirida o'lchanadi, bu esa polarogrammaning so'nggi qismida ossillatsiyani bartaraf etish imkonini beradi.

Tomchi simob mikrokatodida simob tomchilari muttasil yangilanib turadi va uning sirtida kation zaryadsizlanishi sodir bo'ladi. Bunday elektrodning sirti, yangi tomchilar hosil bo'lib turgani sababli, yangilanib turadi va unda sodir bo'layotgan elektrokimyoviy jarayonlar sababli elektrodning xossasi o'zgarmaydi. Ana shu xususiyat tomchi simob elektrodining afzalligi hisoblanadi. Shunday qilib, polarografik sifat va miqdoriy tahlilda polarogrammaning ikki xil o'lchami – yarim to'lqin poensiali $E_{1/2}$ va diffuzion tok i_D qiymati (polarografik to'lqin balandligi), qiymatlari ishlatiladi.

Yuqorida bayon etilganidek, yarim to'lqin potensiali $E_{1/2}$, mikroelektrodda qaytarilayotgan kation tabiatiga bog'liq bo'lib, uning konsentratsiyasiga bog'liq emas. Bir xil sharoitda polarografiyalanayot-

gan turli kationlar uchun uning qiymati turlicha bo'lishi, eritmadagi har xil kationlarni ochish imkonini beradi. Yarim to'lqin potensiali $E_{1/2}$ mikroelektrodda qaytarilayotgan moddaning tabiatidan tashqari fon elektrolit va erituvchining tabiati, tahlil etilayotgan eritmaning tarkibi va pH qiymatiga ham bog'liq. Aniqlanuvchi (ochiluvchi) kation yarim to'lqin potensiali fon eritmada ionlar yarim to'lqin potensialidan kichik bo'lishi talab qilinadi.



10.5-rasm. **Kadmiy va qo'rg'oshin kationlaridan iborat eritmalardagi yarim to'lqin potensiallari keltirilgan.**

10.6- jadvalda misol sifatida ba'zi kationlarni tegishli fon eritmalardagi yarim to'lqin potensiallari keltirilgan.

10.6-jadvaldagi ma'lumotlardan fon eritmaning tarkibi va eritmani pH qiymati yarim to'lqin potensialiga keskin ta'sir etishi ko'rinib turibdi.

Tahlil etiluvchi eritmada bir necha qaytariluvchi ionlar mavjud bo'lsa va u polarogrammada 10.5-rasmda ko'rsatilgandek bir necha to'lqin namoyon bo'lsa, ularning har biri mikrokatodda qaytarilyotgan muayyan moddaga (ionga) mansub bo'ladi.

10.6-jadval

Ba'zi metall kationlarining (to'yingan kalomel elektrodiga nisbatan) yarim to'lqin potensial $E_{1/2}$ qiymatlari

Elektrod reaksiyasi	$E_{1/2}$, volt	Fon elektrolitining tarkibi
$As^{3+}+3e \leftrightarrow As$	–0,70	1 mol/dm³ H_2SO_4+0,01% jelatin
$Cd^{2+}+=2e=Cd$	–0,60	0,1 mol/dm³ HCl
$Cd^{2+}+2e=Cd$	–0,79	0,6 mol/dm³ HCl
$Co^{2+}+2e=Co$	–1,03	1 mol/dm³ KSCN
$Cu^{2+}+2e=Cu$	0	0,5 mol/dm³ H_2SO_4 0,01% jelatin
$Cu^{2+}+2e=Cu$	–0,38	1 mol/dm³ $Na_2C_4H_4O_6$, pH=12
$Fe^{2+}+2e=Fe$	–1,37	1 mol/dm³ $HClO_4$,pH=0-2
$Mn^{2+}+2e=Mn$	–1,54	0,5 mol/dm³ NH_3+0,5 mol/dm³ NH_4Cl
$Ni^{2+}+2e=Ni$	–1,10	$HClO_4$, pH=0–2,1 mol/dm³ KCl
$Ni^{2+}+2e=Ni$	–1,06	1 mol/dm³ NH_3+0,2 mol/dm³ NH_4Cl+0,005% jelatin
$Zn^{2+}+2e=Zn$	–1,02	1 mol/dm³ KCl
$Zn^{2+}+2e=Zn$	–1,33	1 mol/dm³ NH_3+0,2 mol/dm³ NH_4 0,0005% jelatin
$Zn^{2+}+2e=Zn$	–1,49	1 mol/dm³ NaOH

Diffuziya tokining o'rtacha qiymati i_D Ilkovich tenglamasi bo'yicha hisoblanadi:

$$i_D = Kc, \qquad (10.25)$$

bunda K – mutanosiblik koeffitsiyenti, c–polarografik faol modda depolarizatorning faolligi konsentratsiyasi – (mol/dm³); i_D chegaraviy tok va qoldiq tokining farqi (10.4- rasm) mikroamperda o'lchanadi.

Ilkovich tenglamasidagi mutanosiblik koeffitsiyenti K bir qator o'lchamlarga bog'liq:

$$K=607nD^{1/2}m^{2/3}\tau^{1/6}. \qquad (10.26)$$

Bunda n – elektroddagi oksidlanish-qaytarilish reaksiyasida qatnashayotgan elektronlar soni; D – mikrokatodda qaytarilayotgan moddaning diffuziya koeffitsiyenti (sm^2/soniya); m – bir soniyada mikroelektrod kapillaridan tomayotgan simob tomchisining massasi (mg) τ – yarim to'lqin potensialida simob tomchisining hosil bo'lish vaqti, soniyada (odatda, 3-soniyada bir tomchi tomadi). Diffuziya koeffitsiyenti D haroratga bog'liq bo'lgani sababli, Ilkovich tenglamasidagi mutanosiblik koeffitsiyenti K harorat o'zgarganda o'zgaradi. Suvli eritmalarda 20–50°C oralig'ida polarografik faol depolarizatorning diffuziya koeffitsiyenti harorat bir gradusga ortganda taqriban 3%ga ortadi bu o'zgarish diffuziya tokini i_D~1~2% ga oshiradi. Shuning uchun polarografiya amali termostatlangan 25±0,5°C polarografik yacheykada o'zgarmas haroratda bajariladi.

Simob tomchisining massasi m va tomchini hosil bo'lish vaqti τ tomchi simob elektrodining tuzilishi va kapillardagi simob ustunini hamda kapillarga tutashgan idishga quyilgan simob qatlamining balandligiga bog'liq.

Tomchi simob mikroelektrodi kapillarining tashqi diametri 3–7 mm ichki diametri 0,03 dan 0,05 mm, uzunligi 6–15 sm ni tashkil etadi. Simob ustunidagi kapillarning ostki uchidan idishdagi simobning yuqori sathigacha bo'lgan masofa 40–80 sm ni tashkil etadi.

Polarografiyalanayotgan eritmadagi indifferent elektrolitning miqdori aniqlanayotgan depolarizator moddasiga nisbatan 100 marta ko'p bo'lishi fon elektrolit ionlari polarografiya bajarilayotgan sharoitda eritmadagi polarografik faol modda zaryadsizlanishidan avval zaryadsizlanmasligi (qaytarilmasligi yoki oksidlanmasligi) lozim.

Polarografik jarayon suvli eritmalarda yoki suv+organik erituvchi (suv+etanol, suv+atseton, suv+dimetilformamid va boshqalar) va

suvsiz muhit (etanol, atseton, dimetilformamid, dimetilsulfoksid) larda bajarilishi mumkin.

Eritmadagi erigan kislorod quyidagicha qaytarilishi:

$$O_2+2H^++2e=H_2O_2$$
$$H_2O_2+2H^++2e=2H_2O$$

sababli polarografiyalashdan avval polarografik yacheykaga quyilgan tahlil etuvchi eritmadan, unda erigan kislorodni yo'qotish maqsadida inert gaz (azot, argon) oqimi o'tkaziladi.

Ba'zan ishqoriy eritmalarda inert gaz oqimini o'tkazish o'rniga tahlil etiluvchi eritmaga ozgina qaytaruvchi faol modda natriy sulfit qo'shiladi bu modda eritmadagi erigan molekular kislorodni bog'lab oladi.

10.4.2. Miqdoriy polarografik tahlil

Yuqorida bayon etilganlardan ma'lum bo'lishicha, miqdoriy polarografik tahlil polarografiyalanayotgan eritmadagi polarografik faol modda depolarizator konsentratsiyasiga bog'liq bo'lgan diffuziya toki i_D qiymatini o'lchashga asoslangan.

Polarografda yozib olingan polarogrammani tahlil etishda darajalash chizmasi, standartlarning qo'shish usullari yoki standart eritma polarogrammasidan foydalaniladi.

a) Ko'p hollarda *darajalash chizmasi* qo'llanadi. Bu usulga ko'ra, har birida aniqlanuvchi modda konsentratsiyasi aniq bo'lgan standart eritmalar qatori tayyorlanadi.

Har bir eritmaning (inert gaz oqimi yetarli miqdorda o'tgazilgach) bir xil sharoitda polarogrammasi yoziladi va (barcha eritmalar uchun bir xil bo'lgan) yarim to'lqin potensiali $E_{1/2}$ hamda barcha eritmalar uchun diffuziya toki i_D ning har xil qiymatlari aniqlanadi. Olingan natijalar asosida i_D~c koordinatlarida Ilkovich tenglamasiga muvofiq chiziqli ko'rinishdagi darajalash chizmasi chiziladi.

So‘ngra noma’lum konsentratsiyali tahlil etiluvchi eritmani polarogrammasi yozilib, undagi diffuziya tokining $i_D(X)$ qiymati o‘lchanadi va darajalash chizmasidan tegishli c(X) konsentratsiya topiladi.

b) *Standart qo‘shimchalar usuli.* Noma’lum *c(X)* konsentratsiyalik tahlil etiluvchi eritmaning polarogrammasi yoziladi va diffuzion tok qiymatini polarografik to‘lqin balandligi *h* o‘lchanadi. So‘ngra tahlil etilgan eritmaga konsentratsiyani c(*st*) ga oshiruvchi, aniqlanuvchi moddaning aniq miqdorini qo‘shib yozilgan polarogrammadan qo‘shilgan *c(st)* konsentratsiyasiga mansub diffuziya tokini ortgan miqdori Δh $(h+\Delta h)$ aniqlanadi.

Ilkovich tenglamasiga muofiq (10.25) quyidagini yozish mumkin:

$$h=Kc(X)\ \Delta h=Kc(st).$$

Bundan

$$h/\Delta h=c(X)/c(st) \text{ va } c(X)=hc(st)/\Delta h$$

d) *Standart eritmalar usuli.* Bir xil sharoitda ikki xil: tahlil etiluvchi moddaning noma’lum *c(X)* konsentratsiyali va uning aniq konsentratsiyali *c(st)* standart eritmalar polarogrammalari yoziladi. Yozib olingan polarogrammalardan *c(X)* va *c(st)* konsentratsiyalariga mansub diffuzion toklarni ifodalovchi tegishli polarografik to‘lqin balandliklari *h(X)* va *h(st)* hisoblanadi. Ilkovich tenglamasiga ko‘ra

$$h(X)=Kc(X),\quad h(st)=Kc(st)$$
$$h(X)/h(st)=c(X)/c(st),\quad c(X)=h(x)c(st)/h(st)$$

Xatolikni kamaytirish uchun tayyorlangan standart eritmaning konsentratsiyasi aniqlanuvchi eritma konsentratsiyasiga imkon qadar yaqin bo‘lmog‘i lozim.

10.4.3. Polarografiyaning qo'llanishi

Polarografik tahlilni o'tkazish sharoitlari. Yuqorida bayon etganlardan ma'lum bo'lishicha polarografik tahlilni o'tkazish uchun quyidagi sharoitlar bajarilishi shart.

1) Elektr o'tkazuvchanlikning yetarli miqdorini ta'minlash uchun tahlil etiluvchi eritmaga fon elektroliti masalan, natriy yoki kaliy xloridi, ammoniy xloridi, tetraalkilammoniy tuzlari va boshqalar qo'shiladi. Fon elektrolitidagi ionlar mikroelektrodda zaryadsizlanishi polarografiyalanayotgan moddaga nisbatan ancha yuqori potensialda sodir bo'lishi kerak.

Fon elektrolit konsentratsiyasi polarografik faol modda konsentratsiyasidan, mo'tadil holda 100 marta yuqori bo'lishi shart. Ayni holda polarografik faol moddaning konsentratsiyasi 10^{-2} dan 10^{-5} mol/dm^3 oralig'ida bo'lmog'i lozim.

2) Polarografik tahlil bajarilishidan avval tahlil etiluvchi eritmada erigan kislorod yo'qotilmog'i shart. Buning uchun, odatda, eritmadan ~15 daqiqa davomida inert gaz oqimi o'tkaziladi.

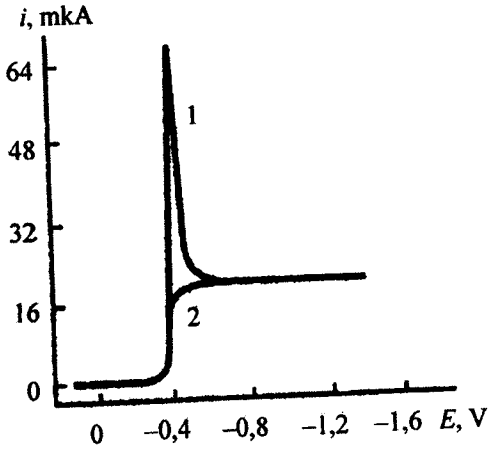
3) Ba'zan polarogrammada chegaraviy tokdan ortiq bo'lgan maksimum paydo bo'ladi (10.6-rasm). Bunday maksimumning paydo bo'lishi, simobli tomchi hosil bo'lish jarayonida, simob tomchisi yuzasining harakatlanishi natijasida tomchi yuzasidagi eritma diffuziya qatlamining aralashuvi va diffuziyalanuvchi polarografik faol zarralar sonining ortishi natijasida hosil bo'ladi.

Maksimal tokni so'ndirish maqsadida eritmaga jelatina yoki boshqa sirtga faol moddalar (agar-agar, metil qizil fuksin va boshqalar) qo'shiladi. Sirtga faol modda simobli tomchining sirt tarangligini o'zgartirib, simobli tomchi yuzasi harakatchanligini kamaytiradi.

4) Polarografik yacheykani termostatlash va harorat o'zgarishini ±0,5°C dan oshirmaslik lozim.

Usulning qo'llanishi. Polarografiya anorganik va organik moddalarning oz miqdori aniqlashda qo'llanadi. Miqdoriy polarografik tahlilning minglab usullari ishlab chiqilgan. Deyarli barcha metall kationlarini, qator anionlar (bromat, yodat, nitrat, permanganat ionlari) turli sinflarga mansub, tarkibida diazo, karbonil, peroksid, epoksid

guruhlari bo'lgan, qo'shbog'li uglerod hamda uglerod-galogen, azot-kislorod, oltingugurt-oltingugurt bog'li organik birikmalarni aniqlash polarografik usullari ishlab chiqilgan.



10.6-rasm. **Qo'rg'oshin kationlari ni (1) 0,1 mol/dm³ konsentratsiyalik KCl fon eritmasida polarogramma maksimumi va metil qizilni natriylik tuzi ishtirokida maksimumning pasayishi (2), *i*-tok, *E* to'yingan kalomel elektrodiga nisbatan berilgan potensial.**

Polarografiya-farmokopeya usullaridan biri sifatida salitsil kislota, norsulfazol, B_1 darmondonisi, alkaloidlar, foliy kislotasi kellin kukuni va tabletkalari, nikotinamid piridoksin gidroxlorid, mishyak preparatlari, yurak ish faoliyatiga ta'sir etuvchi glukozidlar hamda kislorod va farmatsevtik preparatlardagi turli qo'shimchalarni aniqlashda qo'llanadi.

Polarografiya yuqori sezgirlik (10^{-5}–10^{-6} mol/dm³), selektivlik, natijalar takroriyligi nisbatan yaxshi (2% gacha), qo'llanish sohasining kengligi, aralashmadagi tarkibiy qismlarning bir-biridan ajratmasdan aniqlash imkoni, rangli eritmalarni ham aniqlash, tahlil eritmani kichik hajmida bajarilishi (polarografik yacheykaning hajmi 1 sm³), tahlilning

eritma oqimida ham bajarilishi, tahlil jarayonini avtomatlashtirish kabi afzalliklarga ega.

Simobning zaharli xususiyati oksidlovchilar ishtirokida uni tez oksidlanib qolishi, qo'llanadigan uskunaning nisbatan murakkabligi bu usulning kamchiligidir.

Polarografik usulning boshqa variantlari. Yuqorida bayon etilgan o'zgarmas elektr tokda elektrik potensiali bir tekis ortib boradigan tomchi simob mikroelektrodi qo'llangan mumtoz polarografiyadan tashqari polarografiyaning boshqa variantlari – hosilali, differensial, impulsli, ossillografik, o'zgaruvchan tokli polarografik variantlar ishlab chiqilgan.

10.5. AMPEROMETRIK TITRLASH

Usulning mohiyati. Amperometrik titrlash, potensiostatik polarizatsion titrlash – volt-amperometrik (polarografik) usulning bir turi. Elektrokimyoviy yacheyka elektrodlariga kuchlanish (potensial) berilganda eritma konsentratsiyasiga bog'liq ravishda tok kuchi o'zgarishini o'lchashga asoslangan. Ilkovich tenglamasi (10.25) ga muofiq

$$i_D = Ks$$

polarografik yacheykadagi diffuziya toki i_D polarografik faol moddaning konsentratsiyasi ortgan sari orta boradi. Polarografik yacheykadagi tahlil etiluvchi, titrlanuvchi eritmaga titrant qo'shilganda polarografik moddaning konsentratsiyasi ortsa yoki kamaysa diffuziya toki ham mos ravishda ortadi (yoki kamayadi). Titrlanuvchi moddaning titrant bilan reaksiyasi tugaydigan ekvivalent nuqtaning diffuziya tokini keskin o'zgarish nuqtasiga (ortishi yoki kamayib ketish nuqtasiga) binoan topiladi.

Amperometrik titrlashni bitta qutblanuvchan elektrodli *chegaraviy tok bo'yicha titrlash polarografik yoki polarimetrik titrlash* va ikkita bir xil qutblanuvchan elektrodli «*tok to'liq so'nguncha*» deb ataluvchi biamperometrik titrlash turlari mavjud.

Bitta, qutblanuvchan, elektrodli amperometrik titrlash. Elektrodlarga polarogrammadagi titrlanuvchi modda X yoki titrant T yarim to'lqin potensialidan kattaroq potensial berilib, uning qiymati o'zgarmas saqlangan holda titrant qo'shilaborgan sari polarografik yacheyka tokining o'zgarishini o'lchashga asoslangan. Odatda, elektrodga X yoki T polarogrammasidagi to'yinish toki sohasiga mansub potensial beriladi. Titrlash kuchlanish qiymati o'zgartiriladigan, doimiy tok manbayiga ketma-ket ulangan galvanometr va polarografik yacheykadan iborat uskunada bajariladi. Ishchi (indikator) elektrod sifatida tomchi simob elektrodi, qo'zg'almas yoki aylanuvchi platina yoki grafit elektrodi ishlatiladi. Qattiq elektrodlar ishlatilganda titrlash davomida titrlanuchi eritma aralashtirib turilishi lozim. Solishtirma elektrod sifatida kumush xloridli yoki kalomel elektrodi ishlatiladi. Sharoitga ko'ra fon elektroliti sifatida elektrodga berilgan potensialda polarografik faol bo'lmagan elektrolitlar (HNO_3, H_2SO_4, NH_4NO_3 va boshqalar) ishlatiladi.

Avval amperimetrik titrlash o'tkaziladigan sharoitda X va T eritmalarning polarogrammasi yoziladi. Yozilgan polarogrammalar asosida polarografik faol X va T larning to'yinish toklariga mansub potensial qiymatlari aniqlanadi. Tanlangan potensial titrlash davomida o'zgarmasdan saqlanadi.

Amperometrik titrlashda ishlatilgan titrant T konsentratsiyasi X ning konsentratsiyasidan taqriban o'n marta katta bo'lishi lozim. Shunda titrlash jarayonida eritmaning suyulishiga tuzatma kiritish zarurati qolmaydi. Boshqa sharoitlar polarogramma yozilgandagidek bo'lmog'i kerak. Titrlashning so'nggi nuqtasi (TSN) diffuzion tokning absolut qiymatiga ko'ra emas balki uning qiymatining keskin o'zgarishiga ko'ra aniqlangani sababli, vositasiz polarografiyadagi kabi termostatlash qat'iyan talab etilmaydi.

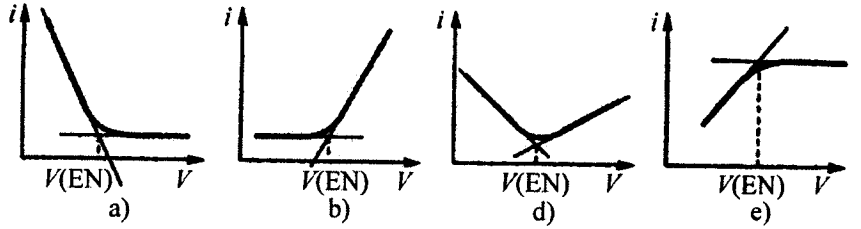
Polarografik yacheykaga tahlil etiluvchi eritma X quyilgach, titrantning muayyan kichik hajmlari qo'shila borib, har gal tok qiymatining o'zgarishi yozib boriladi. Tokning qiymati polarografik faol modda konsentratsiyasiga bog'liq. Ekvivalent nuqtada tok qiymati i keskin o'zgaradi.

Amperometrik titrlash natijalari asosida titrlash egrisi chiziladi. Tok qiymati i ning qo'shilgan titrant hajmi V dan o'zgaraborish chizmasi amperometrik titrlash egrisi deb ataladi. Titrlash egrisi: ***tok*** i – ordinata o'qiga, qo'shilgan *titrant T hajmi* absissa o'qiga qo'yib chiziladi.

Titrlanuvchi modda X va titrant T tabiatiga ko'ra amperometrik titrlash egrilari turli ko'rinishda bo'lishi mumkin. 10.7-rasmda amperometrik titrlash egrilarining turli ko'rinishlari sxematik ravishda tasvirlangan.

Ekvivalent nuqtaga tegishli titrantning T hajmi EN (V) amperometrik titrlash egrisidagi urinmalar kesishgan nuqtasining absissa o'qidagi qiymatidan topiladi.

Amalda chiziqli bog'lanishning EN yaqinida silliq bukilishi kuzatiladi. Polarografik yacheykada bajarilayotgan titrlash reaksiyasi muvozanat doimiysi qanchalik katta va eritma qanchalik kam suyultirilgan bo'lsa, titrlash egrisining burilishi shunchalik kam bo'ladi. Bunday holda ekvivalent nuqtaga mansub titrant hajmining titrlash egrisining ikki chetki qismlaridan o'tkazilgan urinmalarning kesishish nuqtasidan topiladi (10.7 rasm)



10.7-rasm. **Amperometrik titrlash egrilarining turlari:**
a) titrlanuvchi modda X polarografik faol, titrant T polarografik faol emas; b) titrlanuvchi modda polarografik faol emas, titrant T polarografik faol; d) titrlanuvchi modda X va titrant T polarografik faol; e) titrlanuvchi modda X va titrant T polarografik faol emas ammo titrlash mahsuloti polarografik faol.

X,T yoki reaksiya mahsuloti polarografik faol bo'lishi mumkin 10.7-rasmdagi *a* egrilikda X – polarografik faol, T – polarografik faol

emas, b egrilikda X – polarografik faol emas va *T* polarografik faol, d tasvirda *X* va *T* ham polarografik faol, e tasvirda *X* va *T* polarografik faol emas, titrlash reaksiyasining mahsuloti polarografik faol a-d tasvirdagi titrlash egrilari ko'proq uchraydi.

Birinchi holda (a–tasvir) titrlash *X* ga mansub chegaraviy tok qiymatida bajariladi. Titrlash jarayonida polarografik faol titrlanuvchi modda *X* titrant *T* bilan reaksiyaga kirishuvi natijasida *X* ning konsentratsiyasi kamayishi hisobiga, titrlashning avvalgi qismida tok *I* kamaya boradi. EN dan keyin *X* moddaning barchasi titrant bilan reaksiyaga kirishib tugaganligi, mikroelektrodda qaytarilmasligi sababli tok deyarli o'zgarmaydi. Misol sifatida qo'rg'oshin Pb^{2+} kationlarining tarkibida aksalat $C_2O_4^{2-}$ ionlari bo'lgan eritma bilan titrlashni keltirish mumkin:

$$\underset{X}{Pb^{2+}} + \underset{T}{C_2O_4^{2-}} = PbC_2O_4$$

Bu titrlash qo'rg'oshin kationlarining to'yinish toki -1,0 V (mikroelektrodga to'yingan kalomel elektrodiga nisbatan berilgan kuchlanish) qiymatida bajariladi.

Ikkinchi holat (b tasvir)da titrlash titrant *T* ga mansub to'yinish tokida bajarilgan. Titrlash boshida, titrlanuvchi *X* modda polarografik faol bo'lmagani va qo'shilgan titrant *X* bilan reksiyaga kirishib, reaksiya mahsulotiga aylangani, birobarin, mikrokatodda qaytarilmasligi sababli tok ozgina o'zgaradi. EN dan keyin qo'shilgan titrant qaytarila boshlaydi va yacheykada tok orta boradi.

Masalan, sulfat SO_4^{2-} ionlarini qo'rg'oshin kationlari, ya'ni qo'rg'oshin atsetatining suvli eritmasi bilan titrlash quyidagi reaksiya asosida boradi:

$$\underset{X}{SO_4^{2-}} + \underset{T}{Pb^{2-}} = PbSO_4$$

Ikkinchi (b) tasvirda qo'rg'oshin kationlarining o'zgarmas (+1,55 d) chegaraviy tok qiymatida sulfat ionlari bilan amperometrik titrlash egrisi keltirilgan.

Uchinchi (d egrilik) holda ENgacha mikroelektrodda *X* modda qaytariladi. EN dan keyin titrant *T* qaytariladi. Titrlash boshida polarografik faol *X* modda kamayishi tufayli EN gacha yacheykada tok kamaya boradi undan (ENdan) keyin titrant qo'shila borgan sari (T-konsentratsiyasi ortgan sari) mikroelektrodda titrant *T* qaytarilishi hisobiga tok orta boradi. Qo'rg'oshin kationlarining Pb^{2+} tarkibida xromat ionlari bo'lgan titrant bilan titrlash bunga misol bo'ladi. Bunda cho'ktirish reaksiyasi sodir bo'ladi:

$$\underset{X}{Pb^{2+}} + \underset{T}{CrO_4^{2-}} = PbCrO_4$$

EN gacha mikroelektrodda qo'rg'oshin kationlari qaytariladi:

$$Pb^{2+} + 2e = Pb$$

EN dan keyir xromat ionlari qaytariladi:

$$CrO_4^{2-} + 3e + 8H^+ = Cr^{3+} + 4H_2O$$

Amperometrik titrlashning boshqa turlari kamroq bo'lsa-da uchrab turadi. Masalan, 10.7-rasmdagi *e* egrilik titrant va titrlanuvchi modda ham polagrafik faol emas, titrlash reaksiyasining mahsuloti esa polarografik faol. Titrlash jarayonida reaksiya mahsuloti ko'paygan sari, polagrafik faol moddaning miqdori orta borishi sababli, polarografik yacheykadagi tok orta boradi. ENga yetganda titrlanuvchi X moddaning barchasi reaksiyaga kirishgach, mahsulot hosil bo'lishi to'xtaydi, tokning qiymati reaksiya mahsuloti miqdoriga mos qiymatda to'xtab deyarli o'zgarmas bo'lib qoladi.

Arsenat ionlarini yodid ionlari bilan 9 mol/dm^3 HCl fonida -0,05 V potensialda titrlash bunga misol bo'lishi mumkin:

$$AsO_4^{3-} + 2I^- + 2H^+ = AsO_3^{3-} + J_2 + H_2O$$

Bunday sharoitda arsenat va yodid ionlari polarografik faol emas,

hosil bo'layotgan polarografik faol molekular yod I_2 mikroelektrodda qaytariladi.

Selenatlarni yodid ionlari bilan titrlanganda ham shunday holat kuzatiladi.

Amperometrik titrlash usulining sezgirligi (10^{-6} mol/dm^3 gacha) aniqligi (±0,1% gacha) va selektivligi yuqori bo'lib, loyqa rangli eritmalarni indikatorsiz titrlash va avtomatlashtirish imkoniga ega.

Qutblanuvchi bitta elektrodli amperometrik titrlash ko'pincha cho'ktirish va kompleksonometrik titrlash reaksiyalarida qo'llanadi.

Qutblanuvchi ikki elektrodli amperometrik titrlash (biamperometrik titrlash). Amperometrik titrlashning bu turi elektrokimyoviy yacheykaga tushurilgan ikkita bir xil platina yoki oltin elektrodlarga berilgan muayyan potensial qiymatida tokning o'zgarishini o'lchashga asoslangan.

Eritmada qaytar oksidlanish-qaytarilish juftlar mavjudligida, masalan, $I_2/2I^-$ katod va anodda oksidlanish-qaytarilish jarayonlari sodir bo'ladigan konsentratsiyalarida yacheykadan elektr toki o'tadi. Qaytar oksidlanish-qaytarilish juftini paydo bo'lish lahzasida, ya'ni EN da, tok keskin tarzda yo'qoladi yoki paydo bo'ladi.

Masalan, tahlil etiluvchi eritmadagi mis(II) ionlarini biamperometrik titrlash usulida aniqlash mumkin. Titrlash idishiga quyilgan sulfat kislotali muhitda mis (II) ionlari bo'lgan eritmaga kaliy yodid eritmasi qo'shiladi. Natijada mis(II) ionlari mis (I) gacha qaytariladi va ekvivalent miqdorda molekular yod hosil bo'ladi:

$$2Cu^{+2}+4I^- = 2CuI + I_2$$

Hosil bo'lgan eritmaga tegishli potensial farqi (ayni holda 20 mV) berilgan platina elektrodlari tushiriladi. Eritmada qaytar redoks juft $I_2/2I^-$ hosil bo'lgani sababli, platina katodida molekular yodning ozgina miqdori yodid ionigacha qaytariladi:

$$I_2+2e=2I^-$$

Natijada elektrokimyoviy yacheykada elektr toki qayd etiladi.

Yodid ionlarining mis(II) ioni bilan oksidlanishi natijasida hosil bo'lgan molekular yod natriy tiosulfat eritmasi bilan titrlanadi:

$$I_2+2Na_2S_2O_4=2NaI+Na_2S_2O_6$$

EN ga yetganda, ya'ni mis (II) ioniga ekvivalent miqdorda hosil bo'lgan barcha molekular yod titrlangach redoks juftning $I_2/2I^-$ tarkibiy qismidan biri I_2 tugagani sababli, yacheykaning tok qiymati keskin nulgacha kamayadi. Molekular yodning titrlashga sarflangan natriy tiosulfat miqdorini bilgan holda dastlabki eritmadagi mis(II) miqdori hisoblanadi.

Biamperometrik titrlash, polarografik yacheyka elektrodlariga sezgir potensiometr orqali yuboriladigan potensiallar farqi (0,05–0,25 V) ni beruvchi potensiometr va o'zgarmas tok manbayidan iborat qurilmaning elektrodlari tushurilgan elektrokimyoviy yacheykasiga qo'yilgan, titrlanuvchi eritmani muntazam aralashtirib turilgan holda bajariladi.

Elektrokimyoviy yacheykaga, titrlash jarayoni boshlanishidan avval, titrlanuvchi eritma quyiladi va mikroampermetrdagi tok keskin kamayib yoki ortib ketgunicha titrantning muayyan ulushlari qo'shila boradi.

Elektrokimyoviy yacheykada ishlatiladigan platina elektrodlari muayyan vaqt oralig'ida, temir xloridi qo'shilgan konsentrik nitrat kislota qaynoq eritmasiga ~30 daqiqa davomida tushurib so'ngra suv bilan yuvib, tozalab turiladi.

Biamperometrik titrlash farmokopeya usuli bo'lib, yodometriya, nitrometriya, akvametriya va suvsiz muhitda titrlashda ishlatiladi.

10.6. KULONOMETRIK TAHLIL (KULONOMETRIYA)

10.6.1. Usulning mohiyati

Kulonometrik tahlil (kulonometriya). Elektrokimyoviy yacheykada elektroliz natijasida ajralgan modda massasi m elektrokimyoviy yacheykadan o'tgan elektr miqdori Q ga bog'liqligiga asoslangan M. Faradeyning elektroliz qonuniga muofiq elektroliz jarayonida ajralgan moddaning massasi m (grammlarda) elektr miqdori Q (kulonda) bilan (10.27) formula asosida bog'langan

$$m = Q \cdot M/n \cdot F, \qquad (10.27)$$

bunda M – elektrolizlangan moddaning molar massasi g/mol da n – elektrod reaksiyasida ishtirok etgan elektronlar soni F=96487 Kl/mol Faradey soni.

Elektroliz jarayonida elektrokimyoviy yacheykadan o'tgan elektr miqdori Q (kulonlarda Kl) elektr toki i ni elektroliz uchun sarflangan vaqt (soniyalarda s) ko'paytmasiga teng:

$$Q = i \cdot \tau. \qquad (10.28)$$

Elektr miqdori Q o'lchangan bo'lsa, (10.27) tenglama asosida massa m ni hisoblash mumkin. Bunda qo'shimcha jarayonlar bo'lmasligi va elektrokimyoviy yacheykadan o'tgan elektr miqdori Q ning barchasi faqat tahlil etilayotgan moddaning elektroliziga sarf bo'lmog'i shart, ya'ni elektrolizni tok bo'yicha unumi 100% bo'lishi kerak.

M.Faradeyning elektroliz qonuniga muofiq elektroliz jarayonida reaksiyaga kirishgan moddaning massasi m ni (g) da aniqlash uchun aniqlanuvchi elektrokimyoviy o'zgarishiga sarflangan elektr miqdori Q kulonlarda o'lchangani sababli kulonometriya deb atalgan. Kulonometrik o'lchashning bosh maqsadi elektr miqdori Q ni imkon qadar aniq o'lchashdan iborat.

Kulonometrik tahlil amperostatik (galvanostatik, ya'ni o'zgarmas doimiy tokda yoki ishchi elektrod potensialini muayyan qiymati ushlab turilgan holda, elektroliz jarayonida tokning kamayishi o'lchanadigan potensiostatik kulonometriya) tartibida bajariladi.

Birinchi amperostatik tartibda elektr miqdori Q ni aniqlash uchun elektroliz davom etgan vaqt imkon qadar aniq o'lchab, doimiy tok kuchiga *i(A)* (10.28 formulaga ko'ra) ko'paytirish kifoya.

Ikkinchi potensiostatik tartibda Q ning qiymati hisob usuli yoki kimyoviy kulonometr yordamida aniqlanadi.

Vositasiz va vositali kulonometrik titrlash turlari mavjud.

10.6.2. Vositasiz kulonometriya

Usulning mohiyati. Doimiy (o'zgarmas) tokda bu usul juda kam qo'llanadi. Odatda, *ishchi elektrod potensialini muayyan qiymatda* ushlab turish yoki *vositasiz potensiostatik kulonometriya* usullari qo'llanadi.

Vositasiz potensiostatik kulonometriyada aniqlanuvchi modda bevosita elektrolizlanadi. Tahlil etiluvchi moddaning elektrolizi uchun sarflangan elektr miqdori o'lchanadi va (10.27) tenglama asosida aniqlanuvchi moddaning massasi m hisoblanadi.

Elektroliz jarayonida ishchi elektrodning potensiali o'zgarmas E=const holda potensiostat deb ataluvchi asbob yordamida saqlab turiladi.

Elektrodga berilishi lozim bo'lgan o'zgarmas potensial qiymati moddaning elektrolizi bajariladigan sharoitda yozilgan i tokni E potensialdan bog'lanish (polarizatsion) volt-amper egriligi (polarogramma) asosida tanlanadi. Odatda, polarogrammaning yarim to'lqin potensiali $E_{1/2}$ dan (~0,05–0,2) kattaroq, polarogrammaning to'yinish tokiga mansub potensial tanlanadi. Kulonometriyada ham polarografiyadagi kabi fon elektroliti elektrolizlanmasligi shart.

Elektrokimyoviy oksidlanish yoki qaytarilish jarayoni sodir bo'ladigan ishchi elektrod sifatida platina elektrodi ishlatiladi. Elektrokimyoviy yacheykada ishchi elektroddan tashqari boshqa ikki elek-

trod-solishtirma masalan, kumush xloridli va yordamchi, masalan po'lat elektrodi ishlatiladi. O'zgarmas potensial ta'sirida, elektroliz reaksiyasida qatnashayotgan elektrfaol modda konsentratsiyasi kamaygani sababli yacheykadagi elektr toki kamaya boradi. Vaqt o'tishi bilan tokning t=0 vaqtdagi i_o qiymatidan t vaqtdagi i qiymatigacha kamayishi eksponensial bog'lanishda namoyon bo'ladi:

$$i = i_o \cdot e^{-kt}. \qquad (10.29)$$

Bunda koeffitsiyent k reaksiyaning tabiatiga, ishchi elektrodning yuzasiga, aniqlanuvchi moddaning diffuziya koeffitsiyentiga, eritmaning hajmi va aralashtirish tezligiga bog'liq.

(10.29) ifodasining grafik tasviri 10.8-rasmda sxematik tarzda ko'rsatilgan.



10.8-rasm. **Vositasiz potensiostatik kulonometriyada vaqt τ o'tishi bilan tokning o'zgaraborishi.**

Tok bo'yicha elektroliz reaksiyasining unumi i tok nulgacha kamayganda, ya'ni cheksiz vaqt τ o'tgach, miqdoran to'liq bo'ladi. Amalda tok qiymati i_o qiymatidan ~0,1% qolguncha kamayganda elektroliz miqdoran tugaydi deb hisoblanadi. Shunda aniqlanish xatoligi ~0,1 dan ortmaydi.

Modomiki, elektr miqdori elektroliz davom etgan vaqtning tok qiymatiga ko'paytirib hisoblanar ekan aniqlanuvchi modda elektrolizi uchun sarflangan elektrning umumiy miqdori Q quyidagicha:

$$Q = \int_0^{\infty} i d\tau, \qquad (10.30)$$

ya'ni 10.8-rasmdagi eksponenta egriligi va koordinata o'qlari orasidagi yuza bilan belgilanadi.

Reaksiyaga kirishgan modda massasi m ni (10.27) tenglama asosida hisoblash uchun elektr miqdori Q o'lchanishi yoki hisoblanishi lozim.

Vositasiz potensiostatik kulonometriyada eritmadan o'tgan elektr miqdorini aniqlash usullari. Q qiymatini hisoblash usulida yoki kimyoviy kulonometr vositasida aniqlash mumkin.

a) *i ni t dan bog'lanish grafigi ostidagi yuza bo'yicha Q ni hisoblash.* 10.8-rasmdagi koordinata o'qlari va eksponenta egrisi orasidagi yuza o'lchananadi (10.29). Tok i amperda vaqt t soniyada ifodalansa, o'lchangan yuza Q elektr miqdoriga teng bo'lib kulonlarda ifodalanadi.

Q xatosiz aniqlanishi uchun elektroliz jarayoni imkon qadar oxirigacha to'liq borishi kerak, ya'ni tok kuchi nolga tushguncha elektroliz davom ettirilishi kerak. Amalda, yuqorida bayon etilganidek i=0,001 i o (i ni 0,1%) ga tegishli yuza o'lchanadi.

b) *i-ning τ-ga bog'lanishi asosida.* (10.20) va (10.30) tenglamalarga muofiq *Q ni hisoblash*:

$$Q = \int_0^{\infty} i d\tau = \int_0^{\infty} i_0 e^{-kT} \cdot d\tau = i_0 \int_0^{\infty} e^{-k\tau} \cdot d\tau = i_0 / k$$

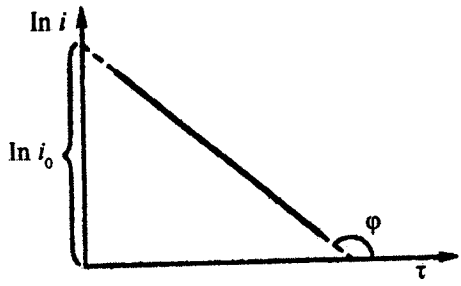
chunki

$$\int_0^{\infty} e^{-k\tau} \cdot d\tau = -k^{-1}(e^{-k^{\infty}} - e^{-k^{0}}) = -k^{-1}(0-1) = k^{-1}$$

Shunday qilib $Q = i_0/k$ i foydasiga ko'ra Q qiymatini aniqlash uchun i_0 va k ni topish kerak (10.29) ifodaga ko'ra $i = i_0 e^{kt}$ bu ifodani logarifmlab chiziqli bog'lanishni hosil qilamiz:

$$l_n i = l_n i_0 - kt. \qquad (10.31)$$

τ-vaqtning turli lahzalariga mansub i ning bir necha qiymatlari 10.8-tasvirdan foydalanib yoki bevosita o'lchab (10.31) bog'lanish chizmasini, 10.9-rasmda ko'rsatilgandek chiziqli bog'langan tasvirini chizish mumkin.



*10.9-rasm.***Potensiostatik kulonometriyada ln*i* ning elektroliz vaqti τ dan bog'lanishi.**

To'g'ri chiziqni ordinata o'qidan kesgan kesmasi $\ln i_o$, ana shu chiziqni φ burchak tangensi tg φ = $-k$ ga teng.

K va $\ln i_o$ binobarin i_o qiymatlarini bilgach $Q=i_o/k$ ni va (10.27) formula asosida m ni hisoblash mumkin.

d) **Q qiymatini kimyoviy kulonometr yordamida aniqlash.** Kulonometrik uskunaning elektrik zanjiriga elektrokimyoviy yacheyka bilan ketma-ket usulda kimyoviy kulonometr ulanadi va unda aniqlanuvchi moddaning elektrolizi bajariladi. Ketma-ket ulangan kulonometr va elektrokimyoviy yacheykadan o'tayotgan tok miqdori Q bir xil. Kulonometrning tuzulishi Q qiymatini taqribiy aniqlash imkonini beradi. Ko'p hollarda kumushli mis va gazli kulonometrlar ishlatiladi. Kumush va misli kulonometrlarning ishlatilishi elektroliz jarayonida platinali katodda kumush yoki misning ajralgan massasini o'lchashga asoslangan. Kulonometr katodida ajralgan metall massasini bilgan holda (10.27) tenglama asosida elektr Q miqdorini hisoblash mumkin.

Kumushli kulonometr, kumush tuzining ($AgNO_3$) eritmasiga tushurilgan kumush metallidan yasalgan anod va platinalik katoddan

iborat elektrodlar orasida elektroliz jarayonida eritmadagi kumush kationlari platinali katodda qaytariladi:

$$Ag^{+} + e = Ag$$

Elektroliz jarayonida ajralgan kumush massasi platina katodini elektrolizdan avval va keyin (yuvib quritib) tortib aniqlanadi. Platina katodida ajralgan 1,118 mg kumush elektroliz uchun sarflangan 1 Kl elektr miqdoriga ekvivalent.

Misli kulonometr mis sulfat ($CuSO_4$)ni sulfat kislotadagi eritmasiga tushurilgan platinali katod va anoddan iborat elektrodlar orasidagi elektroliz jarayonida katodda mis metali ajraladi:

$$Cu^{2+} + 2e = Cu$$

Uning massasi platinali katodni elektrolizdan avval va keyin (yuvib quritilgan) elektrod massasini tortib aniqlanadi. Platina elektrodida ajralgan 0,3295 mg mis - elektroliz uchun sarflangan 1 Kl elektr miqdoriga ekvivalent.

Gazli kulonometrning ishlash tamoyili elektroliz jarayonida ajralgan gaz hajmini o'lchashga asoslangan. Masalan, vodorod-kislorodli (suvli) gaz kulonometrning ish jarayonida suvning elektrolitik parchalanishi natijasida ikki xil gaz ajraladi. Katodda vodorod gazi:

$$2H_2O+2e=H_2+2OH^-$$

anodda kislorod ajraladi:

$$2H_2O-4e=O_2+4H^+$$

Normal sharoitda ajralgan 0,1161 sm^3 vodorod va kislorod kulonometr va kulonometrik yacheykadan o'tgan 1 Kl elektr miqdoriga ekvivalent.

Kulonometrlar. xususan kumush va misli kulonometr, sarflangan

elektr miqdorini Q xatosiz aniqlash imkoniga ega ammo ularni ishlatish ko'p vaqt va mehnat talab etadi.

Kulonometriyada, elektroliz uchun sarflangan elektr miqdori Q ni tegishli asbob vositasida qayd etuvchi elektron integratorlar ham ishlatiladi.

Kulonimetriyaning bevosita qo'llanishi. Bu usulning selektivligi, sezgirligi yuqori (10^{-8}, 10^{-9} g yoki ~10^{-5} mol/dm^3 gacha miqdorni aniqlash mumkin) takroriyligi (~1–2%), mikroifloshiklarni ham aniqlash imkoni bor. Kamchiligi tahlil uchun ko'p mehnat va vaqt talab etilishi va qimmatbaho uskunalarni zarurligida.

Bevosita kulonometriya metall ionlarini, nitro va galoidli organik birikmalarni katodda qaytarilishi: xlorid, bromid, yodid, tiotsionat anionlarini anodda oksidlanishi, metallarning quyi oksidlanish darajasidan yuqori oksidlanish darajasiga o'tib oksidlanishi As(III), As(II), Cr(III), Cr(IV), Fe(II), Fe(III), Ti(II), Ti(IV) va hokazo jarayonlarda qo'llanadi.

Farmatsevtik tahlilda vositasiz kulonometriya askorbin va pikrin kislota, novokain, oksixinolinni aniqlash va ba'zi boshqa hollarda qo'llanadi.

Yuqorida bayon etilganidek kulonometriya ko'proq mehnat va vaqt talab etadi. Bundan tashqari, ba'zi hollarda asosiy elektrokimyoviy reaksiya tugamasdan qo'shimcha jarayonlar kechadiki, bu albatta tok bo'yicha unumini kamaytirib, tahlil xatosining ortishiga sabab bo'ladi. Shuning uchun ko'pincha vositali kulonometriya, ya'ni kulonometrik titrlash qo'llanadi.

10.6.3. Kulonometrik titrlash

Usulning mohiyati. Kulonometrik titrlashda elektrokimyoviy yacheykadagi aniqlanuvchi X modda, elektrolizi natijasida elektrodda muttasil hosil bo'lib turgan «titrant» T bilan titrlanadi. Aniqlanuvchi X moddaning barchasi elektrodda hosil bo'layotgan «titrant» T bilan reaksiyaga kirishgach, titrlashning so'nggi nuqtasi (TSN), vizual, ya'ni eritmaga qo'shilgan indakatorning rangini o'zgarishiga ko'ra

yoki uskunaviy usulda: – potensiometrik, amperometrik, fotometrik usulda aniqlash mumkin.

Shunday qilib, kulonometrik titrlashda titrlanuvchi eritmaga titrant byuretkadan qo'shilmaydi. Titrant vazifasini generator elektrodidagi elektrod reaksiyasi natijasida hosil bo'layotgan *T* modda bajaradi, binobarin, titrlanuvchi eritmaga titrant tashqaridan qo'shiladigan, odatdagi titrimetrik usulda, titrant aniqlanuvchi modda bilan reaksiyaga sarflana borgani kabi, elektrokimyoviy yacheykaning elektrodida generatsiyalanib hosil bo'layotgan titrant miqdori ham aniqlanuvchi modda bilan reaksiyaga kirisha boradi.

Ana shu o'xshashlik sababli mazkur usul kulonometrik titrlash deb ataladi.

Kulonometrik titrlash amperostatik (galvanostatik) yoki potensiostatik tartibda bajarilishi mumkin. Kulonometrik titrlash ko'pincha amperostatik tartibda, ya'ni elektr tokining qiymati elektroliz davomida o'zgarmas saqlangan holda bajariladi.

Kulonometrik titrlashda qo'shilgan titrant hajmining o'rniga elektroliz toki *i* va davom etgan vaqti o'lchanadi. Kulonometrik yacheykada elektroliz jarayonida *T*-moddaning hosil bo'lishi ***titrant-generatsiyasi*** deb ataladi.

Doimiy tokda kulonometrik titrlash

Amperostatik tartibdagi kulonometrik titrlashda elektroliz davom etgan vaqt *t* o'lchanadi va elektroliz uchun sarflangan elektr miqdori (10.28) formula asosida hisoblanadi so'ngra aniqlanuvchi *X* moddaning massasi (10.27) tenglama vositasida hisoblanadi.

Masalan, xlorid kislota HCl eritmasining kulonometrik titrlash usulida standartlash, standartlanuvchi eritmadagi vodorod ionlarini H_3O^+ platinali katodda suvning elektrolizi natijasida elektrogeneratsiyalangan gidroksid ionlari OH^- bilan titrlashga asoslangan

$$2H_2O + 2e = 2OH^- + H_2$$

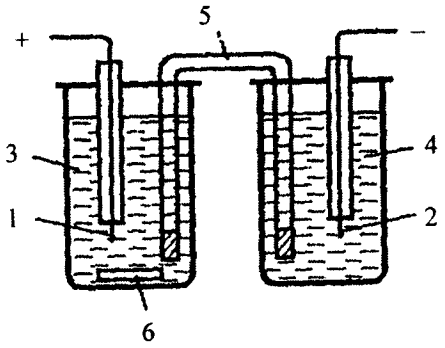
hosil bo'lgan titrant – gidroksid ionlari, eritmadagi gidroksoniy H_3O^+ kationlar bilan neytrallanish reaksiyasiga kirishadi:

$$H_3O^+ + OH^- = 2H_2O$$

Titrlash fenolftalein indikatori ishtirokida olib boriladi va eritmada och pushti rang paydo bo'lishi bilan to'xtatiladi.

Titrlashga sarflangan doimiy tok *i* qiymatini (amperda) va vaktn t (soniyada) bilgach (10.28) formula asosida elektr miqdori *Q* (kulonlarda) (10.27) formula bo'yicha kulonometrik yacheykaga qo'yilgan, standartlanayotgan eritmadagi HCl massasi hisoblanadi.

10.10- rasmda kulonometrik titrlashda ishlatiladigan TSN vizual (indikator rangini o'zgarishiga ko'ra) usulda aniqlanadigan, generatorli katod va yordamchi anod bilan ta'minlangan elektrokimyoviy yacheyka variantlaridan biri sxematik (ramziy) tasvirlangan.



10.10-rasm. **TSN indikator vositasida vizual qayd etiladigan kulonometrik titrlash elektrokimyoviy yacheykasining ramziy tasviri:**

1 – ishchi, generator platina elektrodi; 2 – yordamchi platina katod; 3 – tekshiriluvchi eritma quyilgan generator idish; 4 – kuchli indifferent elektrolit eritmasi quyilgan yordamchi idish; 5 – elektrolitik ko'prik; 6 – magnit aralashtirgichning magnitli o'zagi.

Generatorli (ayni holda anod vazifasini bajaruvchi) platina elektrodi (1) va (katod vazifasini bajaruvchi yordamchi platina elektrodi (2). (3) (titrant hosil bo'ladigan)-generator idishiga aniqlanuvchi (*X*) moddaning eritmasi, yordamchi elektrofaol modda va fon elektrolit eritmalari, (4) idishga fon elektrolit eritmasi quyiladi.

Yordamchi moddaning o'zi fon elektrolit vazifasini bajarsa, boshqa fon elektroliti quyishga xojat qolmaydi.

Elektrodlarni elektrolitik kalit vositasida tutashtirish maqsadida generator va yordamchi idishlar kuchli indifferent elektrolit bilan to'ldirilgan elektrolitik ko'prik (5) bilan tutashtirilgan. Elektrolitik ko'prik naychasining ikkala uchi filtr qog'ozidan yasalgan tiqin bilan berkitilgan. Generator idishidagi eritmani magnit aralashtirgich yordamida aralashtirib turish uchun magnitli o'zak (6) solingan.

Elektrokimyoviy yacheykaning kerakli, elektrodlari doimiy tok kuchini ta'minlovchi, universal tok manbayiga ulanadi.

Kulonometrik titrlashni boshlashdan avval elektrodlar distillangan suv bilan tozalab yuviladi, generator idishiga yordamchi elektrofaol modda eritmasi, zarur bo'lsa fon elektroliti, indikator bilan qo'yiladi.

Tayyorlangan fon eritmaning tarkibida elektro-qaytariluvchi yoki elektrooksidlanuvchi qo'shimchalar bo'lishi mumkin. Qo'shimchalarni oksidlab yoki qaytarib yo'qotish uchun fon eritmasining muqaddam elektrolizi o'tkaziladi. Buning uchun uskuna elektrik zanjirini tutashtirib biroz muddat, indikator rangi o'zgarguncha, elektroliz o'tkaziladi so'ngra elektrik zanjir uziladi.

Muqaddam elektroliz o'tkazilgach generator idishga tahlil etiluvchi eritmaning aniq o'lchangan hajmi qo'shiladi. Magnit aralashtirgich ishga tushiriladi, uskunaning elektrik zanjiri tutashtirilgach darhol sekundomer ishga tushiriladi va tok qiymatini doimiy o'zgarmas saqlangan holda indikator rangi keskin o'zgarguncha elektroliz davom ettirib, indikator rangi o'zgargan lahzada sekundomer to'xtatilib elektr zanjir uziladi.

Kulonometrik yacheykaga titrlash uchun quyiladigan tahlil etiluvchi eritma tarkibida elektro oksidlanuvchi yoki elektro qaytariluvchi moddalar mavjudlik ehtimoli bo'lsa, ularni elektro oksidlanishi yoki elektroqaytarilishi uchun qo'shimcha elektr miqdori sarf bo'ladi. Bunday holda muqaddam elektrolizdan keyin, yacheykaga tahlil etiluvchi eritmani quyishdan avval, puch titrlash o'tkaziladi. Buning uchun kulonometrik yacheykaga tahlil etiluvchi moddadan tashqari barcha tarkibiy qismlari tahlil etiluvchi eritmadagi kabi mavjud bo'lgan aynan o'shancha hajmli puch eritma quyiladi.

Oddiy holda, fon eritmasiga qo'shilishi kerak bo'lgan tahlil etiluvchi eritmani alikvota hajmiga teng, distillangan suv qo'shiladi.

Puch titrlash uchun sarflangan vaqt keyinchalik tahlil etiluvchi eritmani titrlashga sarflangan vaqtdan ayirib tashlanadi.

Kulonometrik titrlash bajariladigan sharoitlar

Yuqorida bayon etilganidek kulonometrik titrlash sharoitlari tok bo'yicha 100% unumni berishi lozim. Buning uchun eng kamida quyida shartlar bajarilishi kerak.

a) Generatsiyalangan titrantni hosil qiluvchi yordamchi reagent aniqlanuvchi modda uchun yetarli miqdoridan qariyb 1000 marta ortiq bo'lishi kerak. Shunday sharoitda qo'shimcha elektrokimyoviy reaksiyalar, ularning asosiysi fon elektrolitining oksidlanishi yoki qaytarilish (masalan, vodorod ionlarini qaytarilish)

$$2H^+ + 2e = H_2\uparrow$$

jarayonining oldi olinadi

b) fon elektroliti tarkibidagi ionlar elektrokimyoviy reaksiyaga kirishib ketmasligi uchun elektroliz olib borilayotgan doimiy tok (i = const) qiymati yordamchi reagent diffuziya toki qiymatidan kam bo'lishi kerak.

d) elektrolizga sarflangan elektr miqdorini aniqroq o'lchash uchun elektroliz boshlangan va tugagan vaqtini hamda elektroliz tok qiymatini aniq qayd etish zarur.

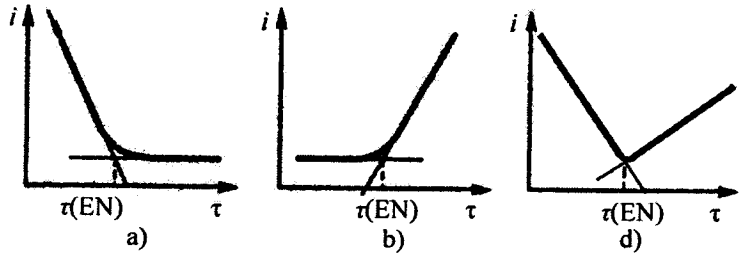
Titrlash so'nggi nuqtasini belgilash

Yuqorida ta'kidlangandek kulonometrik titrlashda EN ni indikator vositasida vizual usulda yoki uskunaviy (spektrofotometrik, elektrokimyoviy) usullarda aniqlash mumkin.

Masalan, natriy tiosulfatni elektrogeneratsiyalangan molekular yod bilan kulonometrik titrlash usulida kulonometrik yacheykaga kraxmal eritmasi qo'shiladi. Eritmadagi barcha tiosulfat ionlari titrlab bo'lingach EN da elektrogeneratsiyalanayotgan molekular yodning dastlabki, ortiqcha miqdori kraxmal bilan ko'k rang hosil qiladi. Elektroliz darhol to'xtatiladi.

EN ni elektrokimyoviy usulda belgilash uchun genarator idishidagi tekshiriluvchi eritmaga indikatorli, elektr zanjir tarkibiga kiruvchi, qo'shimcha – bir juft indikator elektrod tushiriladi. Titrlashning so'nggi nuqtasi (TSN), qo'shimcha indikatorli elektr zanjir vositasida, potensiometrik (pH-metrik) yoki biamperometrik usulda aniqlanadi.

EN ni biamperometrik belgilash usulida qo'shimcha indikatorli elektr zanjirida o'lchangan *i*-tokni vaqt τ oralig'ida o'zgarish chizmasi - titrlash egrisi chiziladi. Hosil bo'ladigan titrlash egrilarining asosiy uch turini ramziy tasvirlari 10.11-rasmda keltirilgan.



10.11-rasm. **Kulonometrik titrlashda ENni biamperometrik belgilashdagi titrlash egrilarining uch xil ko'rinishi (*i* – tok, τ – vaqt):** a) aniqlanuvchi modda elektrofaol, titrant va reaksiya mahsuloti elektrofaol emas; b) aniqlanuvchi modda va reaksiya mahsuloti elektrofaol emas, titrant elektrofaol; d) aniqlanuvchi modda va titrant ham elektrofaol.

10.11-rasmdagi a-egrilikda aniqlanuvchi *X* modda elektrofaol, generatsiyalangan titrant *T* va reaksiya mahsulotlari ayni sharoitda elektrofaol bo'lmagan holat tasvirlangan. *X* moddani generatsiyalangan titrant *T* bilan ta'sirlashuvi natijasida elektroliz davomida *X* konsentratsiyasi kamaya boradi. Shuning uchun qo'shimcha indikatorli elektri zanjirda EN gacha tok *i* kamaya boradi, shundan keyin qo'shimcha zanjirda tok *i* ortmaydi (yoki umuman bo'lmaydi).

EN titrlash egrisidagi keskin burilish nuqtasidan aniqlanadi. Agar egrilikni burilishi keskin bo'lmasa unda EN 10.11-rasmda ko'rsatilgandek, egrilikning to'g'ri chiziqli qismlarini davom ettirib, ularni kesishgan nuqtasidan topiladi.

Bunday holat masalan, temir (II)ni generator elektrodida seriy (III) ni generatsiyalab olingan seriy (IV) bilan titrlashda uchraydi.

$Ce^{3+} - e \rightarrow Ce^{4+}$ (Ce^{4+} titrantining generatsiyasi)

$Ce^{4+} + Fe^{2+} = Ce^{3+} + Fe^{3+}$ (eritmadagi titrlanish reaksiya)

Ce^{4+} ionlarining generatsiyasi va titrlash reaksiyasi jarayonida eritmadagi Fe^{2+} ionlar konsentratsiyasi kamaya boradi. Fe^{2+} kationlarini oksidlanishiga bog'liq bo'lgan tok *i* ning kamayishi Fe^{2+} ionlarining barchasi reaksiyaga kirishib tugaguncha, ya'ni EN gacha davom etadi va shundan keyin tok o'zgarmas *i*=const bo'lib qoladi.

10.11- b rasmning grafigida titrant *T*-polarografik faol titrlanuvchi *X* modda va reaksiyaning mahsulotlari elektrofaol bo'lmagan holat tasvirlangan. Avvalida (X) modda generatsiyalangan titrant *T* bilan reaksiyaga kirishayotganligi sababli elektrik zanjirda tok bo'lmaydi yoki qiymati o'zgarmas saqlanadi, chunki generatsiyalangan titrantni *T* barchasi *X* modda bilan reaksiyaga kirishib ketmoqda. Aniqlanuvchi *X* moddaning barchasi titrant *T* bilan reaksiyaga kirishib bo'lgach, qo'shimcha indikatorli elektrik zanjirida generatsiyalanayotgan titrant *T* miqdorini ortib borishi hisobga tok *i* orta boradi. Titrlash egrisining EN da keskin burilishi yoki tekis bukilishi (10.11- rasm) kuzatiladi. Bunday holat rux Zn^{2+} kationlarini eritmadagi yordamchi modda geksatsionoferrat (III) $[Fe(CN)_6]^{3-}$ anionlarini generatorli elektrodda elektroliz qilib olingan elektrogenerativ geksatsionoferrat (II) $[Fe(CN)_6]^{4-}$ anionlari bilan titrlashda kuzatiladi:

$$[Fe(CN)_6]^{3-} + e \rightarrow [Fe(CN)_6]^{4-}$$

Hosil bo'lgan geksatsionoferrat (II) anionlari aniqlanuvchi rux kationlari bilan quyidagicha reaksiyaga kirishadi:

$$3Zn^{2+} + 2K^{+} + 2[Fe(CN)_6]^{4-} = K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2 \downarrow$$

EN da barcha rux Zn^{2+} kationlari generatsiyalangan elektrofaol geksatsionoferrat (II) anionlari bilan reaksiyaga kirishgach, qo'shimcha indikatorli elektr zanjiridagi tok, elektroaktiv geksatsionoferrat (II) anionlarining miqdori ortgan sari, orta boradi.

Titrlash egrisining shu kabi ko'rinishi tiosulfat $S_2O_3^{2-}$ anionlarini elektrogeneratsiyalangan yod (J_2) bilan EN ni biamperametrik belgilash usulida titrlanganda ham kuzatiladi, chunki EN dan keyin eritmada J_2/J^- redoks jufti mavjud bo'ladi.

10.11-rasmdagi *d* egrilik aniqlanuvchi *X* modda va generatsiyalangan titrant *T* ham elektrofaol bo'lgan holatga mansub. Avvaliga *T* titrant generatsiyalana borishi bilan qo'shimcha indikatorli zanjirdagi *i* tok, aniqlanuvchi elektrofaol *X* modda *T* bilan reaksiyaga kirishib elektrofaol bo'lmagan mahsulot hosil qilgani sababli, kamaya boradi. Tokni kamayishi EN gacha, barcha *X* modda reaksiyaga kirishib tugaguncha davom etadi. EN dan keyin, eritmada elektrofaol *T* titrant miqdori ortgan sari *i* tok orta boradi. Titrlash egrisida keskin sinish yoki tekis burilish kuzatiladi.

O'zgarmas potensialda kulonometrik titrlash

Kulonometrik titrlashda potensiostatik tartib kamroq ishlatiladi.

Potensiostatik tartibdagi kulonometrik titrlash moddani ishchi elektrodda oksidlanish (qaytarilish) potensialiga mos potensialning o'zgarmas qiymatida masalan, platina ishchi elektrodda metall kationlarini M^{p+} qaytarilish potensialida bajariladi. Kulonometrik titrlash reaksiyasi davomida, barcha metall kationlari reaksiyaga batamom kirishguncha potensial doimiy saqlanadi, keyin eritmada, potensialni ta'minlovchi metall kationlari qolmagani sababli, elektrod potensiali keskin kamayadi.

Kulonometrik titrlashning qo'llanishi

Kulonometrik titrlashda titrimetrik tahlilning barcha tur: kislota-asos cho'ktirish, oksidlanish-qaytarilish, kompleks hosil bo'lish reaksiyalarini qo'llash mumkin.

Masalan, kislotalarning juda oz miqdori (10^{-4} – 10^{-5} mol dm^3) kulonometrik kislota-asos usulida, suvni elektrolizida katodda hosil bo'ladigan elektro generatsiyalangan OH-ionlari bilan titrlab aniqlanadi:

$$2H_2O + 2e = 2OH^- + H_2 \uparrow$$

Suvni elektrolizida anodda elektrogeneratsiyalangan vodorod (H^+) ionlari bilan asoslar titrlanadi:

$$2H_2O - 4e = 4H^+ + O_2 \uparrow$$

Oksidlanish-qaytarilish bromometrik kulonometrik titrlash usulida mishyak (III), surma(III) yodidlar, gidrazin, fenollar va boshqa organik birikmalar aniqlanadi. Titrant vazifasini anodda elektrogeneratsiyalangan brom bajaradi:

$$2Br^- - 2e = Br_2$$

Cho'ktirish kulonometrik titrlash usulida galogenid ionlar va tarkibida oltingugurt bo'lgan organik birikmalar elektrgeneratsiyalangan kumush kationlari Ag^+ bilan, rux Zn^2 kationlarini elektrgeneratsiyalangan geksanitroferrat (II) bilan titrlash va hokazo.

Metall kationlarining kompleksonometrik kulonometrik titrlashini katodda simob (II) kompleksonati elektrogeneratsiyasi natijasida olingan EDTA kompikson anionlari bilan amalga oshirish mumkin.

Kompleksonometrik titrlash aniqligi yuqori, miqdoriy tahlilda qo'llash sohasi keng bo'lib, juda oz miqdordagi moddalarni ham aniqlash imkoni bor. Modda hosil bo'lishi jarayonidayoq aniqlash imkoni borligi sababli beqaror moddalarni ham masalan Mis (I), kumush (II), qalay (II), titan (III), marganes (III) xlor, brom va boshqa beqaror moddalarni aniqlash mumkin.

Titrant elektroliz jarayonida uzluksiz hosil bo'lishi va darhol aniqlanuvchi modda bilan reaksiyaga kirishib ketishi sababli, titrant eritmasini tayyorlash standartlash va saqlash ehtiyoji qolmasligi usulning yana bir afzalliklaridan biridir.

Qimmatbaho va nisbatan murakkab uskunalardan foydalanish zarurati usulning kamchiligidir.

10.7. X BOBGA DOIR MISOL VA MASALALAR

10.7.1 Misollar

1. Mis kationlari konsentratsiyasi $c(Cu^{2+}) = 0,1$ mol / dm^3 faollik koeffitsiyenti $f(Cu^{2+}) = 0,45$ bo'lgan xona haroratida mis elektrodini Cu^{2+}/ Cu (birinchi tur elektrodi) shartli potensialining haqiqiy qiymatini hisoblang. Xona haroratida mis elektrodining standart potensiali $E = 0,345V$.

Yechilishi. Istalgan elektrod potensialining absolut qiymatini hisoblash mumkin emas. Odatda, shartli nisbiy, ya'ni standart vodorod elektrodiga nisbatan potensiali aniqlanadi. Vodorod elektrodining potensiali

$$Pt_t\ H_2(p(H_2) = 1\ atm\ /\ H^+(a(H^+) = 1)$$

shartli ravishda nolga teng deb qabul qilinadi (aslida noldan farqli). Shunday holda mis elektrodining shartli potensialining haqqiy qiymati mis elektrodi (quyidagi sxemaning o'ng tomoniga yoziladi) va standart vodorod elektrodi (sxemaning chap tomoniga yoziladi) dan tuzilgan galvanik zanjirning EYuKga teng bo'ladi:

$$Pt_1H_2(p(H_2) = 1atm)\ /\ H^+(a(H^+) = 1\ //Cu^{2+}\ /\ Cu/Pt.$$

Bunda $(p(H_2) = 1atm$ – vodorod gazining parsial bosimi. Elektrik zanjirda ortiqcha tutash potensiallar farqi bo'lmasligi uchun galvanik zanjirning ikkala uchi bir jinsli faza (ayni holda platina metali)dan tuzilgan.

Mazkur qaytar tartibda ishlaydigan galvanik elementning o'ng tomonidagi elektrodda:

$$Cu^{2+} + 2e = Cu$$

Chap elektrodda:

$$H_2 = 2H^+ + 2e$$

reaksiyalar boradi.

Galvanik elementdagi jamlanma elektrod reaksiya:

$$Cu^{2+} + H_2 = Cu + 2H^+$$

Bu zanjirning EYuK, ya'ni mis elektrodining shartli potensialini haqiqiy qiymati xona haroratida

$$E = \frac{E^0 - 0,59}{2} \lg \frac{a(Cu)a(H^+)^2}{a(Cu^{2+})a(H_2)}.$$

Bunda E^0 – mis elektrodining standart potensiali Sof mis metalining faolligi a(Cu) = 1 (har qanday toza qattiq modda uchun faollik birga teng deb qabul qilinadi). Shartiga ko'ra $a(H_2) = p(H_2) - 1$ atm, chunki yuqori bo'lmagan bosimda gazning faolligi uning parsial bosimiga teng deb olinadi. $a(H^+)=1$ va $E^0 - 0.345$ V. Shuning uchun

$$E = 0,345 - \frac{0,059}{2} \lg \frac{1}{a(Cu^{2+})} = 0,345 + \frac{0,059}{2} \lg a(Cu^{2+}).$$

Mis kationlarining faolligi

$$a(Cu^{2+}) = f(Cu^{2+})\, c(Cu^{2+}) = 0,45 \cdot 0,1 = 0,045$$

mis elektrodini shartli potensialining haqiqiy qiymati quyidagiga teng:

$$E = 0,345 + 0,0295 \lg 0,045 = 0,305V.$$

2. Harorat T – 298 K, kaliy xlorid eritmasining konsentratsiyasi – 0,1 mol/dm^3, xlorid ionining faollik koeffitsiyenti $f(Cl^-) = 0,755$, kalomel elektrodining standart potensiali $E^0 = 0,2682$ V ekanligini bilgan holda ikkinchi tur elektrod. - kalomel elektrodi Hg / Hg_2Cl_2KCl shartli real potensial qiymatini hisoblang.

Yechilishi. Kalomel elektrodining shartli real potensiali standart vodorod elektrodi (sxemaning chap tomoniga yozilgan) va kolomel

elektrodidan (sxemaning o'ng tomoniga yozilgan) tuzilgan galvanik elementning EYuKga teng:

$$Pt, H_2(p(H_2) = 1\ atm) / H^+(a(H^+) = 1\ //KCl,Hg_2Cl_2/Hg/Pt$$

Mazkur galvanik elementda quyidagi elektrod reaksiyalar sodir bo'ladi:

O'ng tomondagi elektrodda:

$$Hg_2Cl_2 + 2e = 2Hg + 2Cl^-.$$

Chap elektrodda:

$$H_2 = 2H^+ + 2e.$$

Jamlanma elektrokimyoviy reaksiya

$$Hq_2Cl_2 + H_2 = 2Hg + 2H^+ + 2Cl.$$

EYuK hisoblanadigan Nerist tenglamasi:

$$E = E^0 - \frac{0,59}{2} \lg \frac{a(Hg)^2 a(H^+)^2 a(Cl^-)^2}{a(Hg_2Cl_2)a(H_2)},$$

bunda E^0 – kalomel elektrodining shartli standart potensiali; $a(Hg) = 1$, $a(Hg_2Cl_2)=1$ (qattiq toza moddalardagi kabi) $a(Hg) = 1$, $a(H_2) = p(H_2) = 1$ (standart vodorod elektrodi uchun.

Binobarin,

$$E = E^0 - \frac{0,059}{2} \lg a(Cl^-) = E^0 - 0,059 \lg a(Cl^-).$$

Masalaning shartiga ko'ra, $E^0=0,2682V$. Xlorid ionining faolligi

$$a(Cl^-)=f(Cl^-)c(Cl^-) = 0,755 \cdot 0,1 = 0,0755V.$$

Natijada:

$$E = 0,2682 - 0,059 \lg 0,0755 = 0,3344\ V.$$

3. Xona haroratida xingidron elektrodi (oksidlanish-qaytarilish elektrodi) ning standart potensiali, eritmaning pH qiymati pH-3,0 bo'lganda E^0=0,699V ga teng bo'lsa xingidron elektrodini shartli haqiqiy potensialini hisoblang.

Yechilishi. Xingidron elektrodining shartli real potensiali Pt (xingidron H^+ xingidron elektrod (sxemaning o'ng tomoniga yozilgan) va vodorod standart elektrod (sxemaning chap tomoniga yozilgan) laridan tuzilgan zanjir EYuKga teng:

$$Pt, H_2(p(H_2) = 1atm) / H^+(a(H^+) = 1) // H^+, \text{xingidron} \mid Pt$$

Xingidron eritmasida quyidagi muvozanat qaror topadi:

$$\underset{\text{xingidron}}{C_6H_4O_2 \cdot C_6H_4(OH)_2} = \underset{\text{xinon}}{C_6H_4O_2} + \underset{\text{gidroxinon}}{C_6H_4(OH)_2}.$$

O'ng tomondagi elektrodda quyidagi reaksiya boradi:

$$C_6H_4O_2 + 2\,H^+ + 2e = C_6H_4(OH)_2;\ a(H^+)_{o'ng} = 1.$$

Chap tomondagi elektrodda:

$$H_2 = 2H^+ + 2e; \qquad a(H^+)_{chap} = 1.$$

Chap va o'ng tomon elektrodlari tushirilgan eritmalarda vodorod ionlarining faolliklari bir xil emas. Elektrokimyoviy reaksiya

$$C_6H_4O_2 + H_2 + 2H^+_{o'ng} = C_6H_4(OH)_2 + 2H^+_{chap}$$

Mazkur zanjirning EYuKi (xingidron elektrodining shartli real potensiali) (n=2) quyidagiga teng:

$$E = E^0 - \frac{0,59}{2} \lg \frac{a(gx)a(H^+_{chap})^2}{a(x)a(H_2)a(^+H_{o'ng})^2}$$

bunda $a(gx)$ va $a(x)$ – mos ravishda gidroxinoy (gx) va xinon (x) faolliklari.

Xingidron tarkibida bitta xinon va bitta gidroxinon molekulalari bo'lgani sababli xinon va gidroxinon konsentratsiyalari o'zaro teng, shuning uchun xingidron dissotsiatsiyasida bir molekula xinon va bir molekula gidroxinon hosil bo'ladi. Xingidron suvda oz erigani sababli xinon va gidroxinon konsentratsiyalari juda kam shuning uchun ularning faollik koeffitsiyentlari birga yaqin. Undan tashqari xinon va gidroxinon molekulalarining tuzilishi o'xshash bo'lgani uchun ularning faollik koeffitsiyentlari ham, birdan farqli bo'lgan holda ham, baribir o'zaro bir biriga yaqin. Shunga ko'ra xinon va gidroxinon faolliklari o'zaro teng $a(gx) = a(x)$.

Masalaning shartiga ko'ra: $a(H^+$ chap$) = 1$ $a(H_2)=p(H_2)=1$.

Shunday qilib,

$$E = E^0 - \frac{0,59}{2} \lg \frac{1}{\grave{a}(H^+_{o'ng})} = E^0 + 0,59 \lg a(H^+_{o'ng})$$

$\lg a(H^+) = -pH$ bo'lgani uchun xingidron elektrodining shartli real potensiali umumiy holda (xona haroratida)

$$E = E^0 - 0,059 \text{ pH},$$

Masalaning shartiga ko'ra: $E^0=0,059$ V. $pH=3$.

Natija: $E = 0,699 - 0,059 \cdot 3 = 0,522$ V.

4. Xona haroratida kumush elektrodi Ag^+/Ag (birinchi tur elektrod) standart potensiali Ag^+/Ag 0,7994 V. Kumush xloridning eruvchanlik ko'paytmasi K^0_s (AgCl) = $1.78 \cdot 10^{-10}$ ekanligi ma'lum bo'lsa, kumush xloridli elektrod Ag/AgCl, Cl shartli standart potensialni E^0 ni hisoblang.

Yechilishi. Ikkinchi tur kumush xloridli elektrodni xona haroratidagi potensiali quyidagi tenglama asosida aniqlanadi:

$$E(Ag/AgCl, Cl^-) = E^0 - 0,059 \lg a(Cl).$$

Standart potensiali E^0 muvozanat doimiysi bilan quyidagicha bog'langan

$$E = 0{,}059 \lg K.$$

Bunda K – elektrokimyoviy reaksiyaning muvozanat doimiysi

$$AgCl + 1/2H_2 = Ag + Cl^- + H^+.$$

Kumush xloridli va standart vodorod elektrodlaridan tuzilgan zanjirda boradigan mazkur elektrokimyoviy reaksiyaning muvozanat doimiysi:

$$K = \frac{a(Ag)a(Cl^-)a(H^+)}{a(AgCl)a(H_2)^{1/2}} = a(Cl^-)$$

Toza qattiq fazalar faolliklari $a(Ag) = 1$, $a(AgCl) = 1$, standart vodorod elektrodi uchun $a(H^+) = 1$, $a(H_2) \approx p(H_2) = 1$.

Binobarin $E^0 = 0.059 \lg a(Cl^-)$.

Bunda $a(Cl^-)$ xlorid ionlarini muvozanat faolligi bo'lib, uni kumush xloridini eruvchanlik ko'paytmasidan hisoblash mumkin:

$$K^0_s(AgCl) - a(Ag^+)a(Cl^-)$$
$$a(Cl^-) - K^0_s(AgCl) / a(Ag^+)$$

Unda

$$E^0 = 0{,}059 \lg K^0_s(AgCl) - 0{,}059 \lg a(Ag^+) \qquad (*)$$

Kumush kationlarining muvozanatdagi faolligini kumush elektrodi Ag^+/Ag standart potensialini bilgan holda quyidagicha hisoblash mumkin:

$$E(Ag^+ / Ag) = E^0(Ag^+ / Ag) + 0{,}059 \lg a(Ag^+)$$

$$E^0 (Ag^+ / Ag) = 0{,}059 \lg K'.$$

Bunda K' – kumush va standart vodorod elektrodlardan tuzilgan galvanik elementda borayotgan elektrokimyoviy reaksiyaning

$$Ag^+ + 1/2H_2 = Ag + H^+$$

muvozanat doimiysi. Uning qiymati

$$K' = \frac{a(Ag)a(H^+)}{a(Ag)a(H_2)^{1/2}} = \frac{1}{a(Ag^+)}$$

chunki

$$a(Ag^+) = 1,\ a(H^+) = 1,\ a(H_2) \approx p(H_2) = 1$$

Shunday qilib:

$$E^0(Ag^+ \mid Ag) = 0{,}59 \lg \frac{1}{a(Ag^+)} = -0{,}59 \lg a(Ag^+) \qquad (**)$$

(*) va (**) tenglamalarini solishtirib, quyidagi natijani hosil qilamiz:

$$E^0 = 0{,}059 \lg K^0_s (AgCl) + E^0(Ag^+ / Ag) =$$
$$= 0{,}059 \lg (1{,}78 \cdot 10^{-10}) + 0{,}7994 = 0{,}2242 V.$$

5. Vositasiz potensiometriyaning qo'llanishi.

Atsetatli bufer muhitidagi V=50 sm^3 = 0,050 dm^3 tahlil etiluvchi eritma tarkibida ftorid *F* ionlari mavjud. Mazkur eritmadagi ionlarning miqdori ikki xil: membrana ftorid selektiv (indikatorli elektrod) va kumush xloridli (solishtirma elektrod)laridan tuzilgan galvanik zanjirda, vositasiz potensiometrik usulda bajarildi.

Ftorid ionlari bo'yicha qaytar ftorid selektiv elektrodning xona haroratidagi muvozanat potensiali quyidagi tenglama bilan ifodalanadi:

$$E = E^0 - 0.059 \lg a(F^-).$$

Ftorid ionlarining faolligi

$$a(F^-) = f(F^-)c(F^-)$$

bunda $f(F^-)$ ftorid ionlarining faolligi $c(F^-)$ ularning konsentratsiyasi, shuning uchun

$$E = E^0 - 0{,}059 \lg f(F^-) - 0{,}059 \lg c(F^-).$$

O'zgarmas haroratda E^0 = const, o'zgarmas ion kuchi va faollik koeffitsiyentida $f(F^-)$ = const. Mazkur sharoitda oxirgi tenglik quyidagicha o'zgaradi:

$$E^0 = \text{const} - 0{,}059 \lg c(F^-) = \text{const} + 0{,}059\ pF,$$

bunda $pF = -\lg c(F^-)$.

Ftorid – selektiv elektrodi va solishtirma elektroddan tuzilgan galvanik zanjirning EYuK ikkala elektrodlar potensiallar farqiga teng:

$$EYuK = E - E_{sol\text{-}ma} = \text{const} + 0{,}059\ pF - E_{sol\text{-}ma} = \text{const} + 0{,}059\ pF,$$

chunki o'lchov o'tkazilayotgan sharoitda solishtirma elektrodning potensiali $E_{sol\text{-}ma}$ o'zgarmas saqlanadi. Binobarin agar zanjirning EYuK qiymati o'zgarmas harorat va eritmani o'zgarmas ion kuchida o'lchansa, uning qiymati eritmadagi ftorid ionlari konsentratsiyasiga to'g'ri chiziqli bog'lanishda bo'ladi. Tahlil etiluvchi eritmadagi ftorid ionlarining miqdori membrana ftorid selektiv elektrodida o'lchash aynan shunga asoslangan.

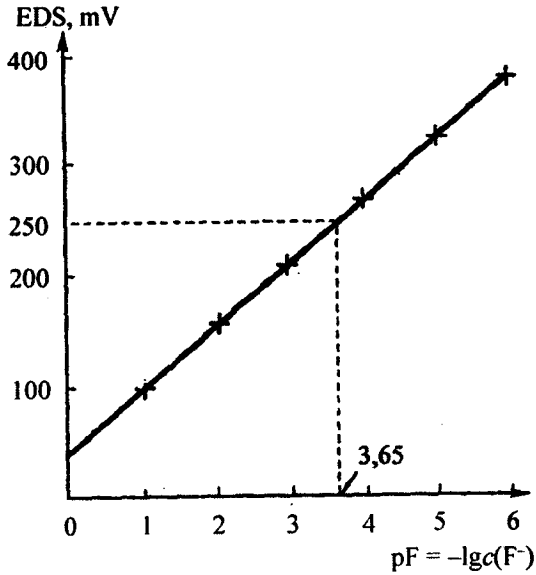
Ftorid selektiv elektrod pH5–9 oralig'ida qo'llanadi. Eritmada kerakli pH va ion kuchining o'zgarmas qiymatini ta'minlash uchun

(atsetat, sitrat) bufer aralashmasi qo'llanadi. Ftorid ionlarini -10^{-6} - 1 mol/dm^3 oraliqdagi konsentratsiyalari aniqlanishi mumkin. Aniqlash xatoligi 2% dan ortmaydi.

Tahlilni bajarish uchun (atsetatli buferda) ftorid ionlarini konsentratsiyasi aniq bo'lgan 6 ta etalon eritma tayyorlandi. Har bir etalon eritmani galvanik zanjirdagi EYuK qiymati o'lchanib quyidagi natijalar olindi:

C(F), mol/dm^3	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}
pF	6	5	4	3	2	1
EYuK, mV	382	325	270	210	157	100

Olingan natijalar asosida absissa o'qiga ftorid ionlari konsentratsiyasining ko'rsatgichi pF – lgc(F) ordinata o'qiga zanjirning EYuK qiymatlarini, mVda, qo'yib darajalash chizmasi chizildi.



10.12- rasm. **Ftorid-selektiv elektrodi qo'llangan vositasiz potensiometriya usulida ftorid ionlarining aniqlovchi darajalash chizmasi.**

So'ngra elektrokimyoviy yacheykaga tahlil etiluvchi eritmani quyib aynan shunday sharoitda zanjirning EYuK qiymati o'lchandi va 250 mV ekanligi aniqlandi.

EYuKning bu qiymati darajali chizmasidagi $pF = -\lg c(F) = 3{,}65$ ga to'g'ri keladi bundan $c(F) = 2{,}24 \cdot 10^{-4}$ m/dm^3 tahlil etilgan eritmadagi ftorid ionlarining massasi m(F):

$$m(F) = c(F)M(F)V = 2.24 \cdot 10^{-4} \cdot 18.998 \cdot 0.050 = 2.13 \cdot 10^{-4},$$

bunda M(F) =18.998 g/mol ftorid ionining molar massasi.

6. ***Potensiometrik titrlash usulida modda massasi va konsentratsiyasini aniqlashga misol.***

Novokain miqdorini nitritometrik usulda $NaNO_2$ natriy nitrit eritmasi bilan kislotali muhitda titrlab ENni potensiometrik aniqlash mumkin.

Novokainning xlorid kislotadagi eritmasini (reaksiyani tezlatuvchi) KBr ishtirokida xona 18–20^0 haroratida (bundan yuqori haroratda reaksiya mahsuloti parchalanadi) quyidagi reaksiya to'liq boradi:

$$(C_2H_5)_2N - C_2H_4 - O - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - C_6H_4 - NH_2 + NaNO_2 + 2H^+ + 2\,Br^- =$$

$$= [(C_2H_5)_2N - C_2H_4 - O - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - C_6H_4 - \overset{+}{N} \equiv N]\,Br^- + Na^+ + Br^- + 2H_2O$$

Tahlil etiluvchi V hajmli eritma tarkibidagi novokain konsentratsiyasi c(X).

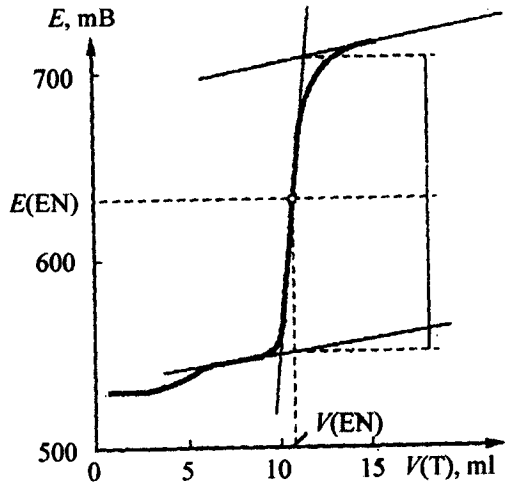
Tahlil etiluvchi eritmadagi novakain konsentratsiyasi va massasini aniqlash kerak.

Potensiometrik titrlashni bajarish uchun indikatorli platina elektrod va solishtirma kumush xlorid elektrodlardan tuzilgan galvanik zanjir 20 sm^3 novokain eritmasi, 60 sm^3 distillangan suv, 2 g KBr dan iborat tekshiriluvchi eritma quyilgan elektrokimyoviy yacheykaga tushirildi.

Avval, novokain eritmasining natriy nitrit 0,1 mol/dm³ eritmasi bilan titrlab, titrantning qo'shilgan har 1 sm³ hajmidan so'ng EYuK qiymatlari yozib olindi.

V(T), sm³	E, mB	ΔE, mB	Izoh
0	530		
		0	
1	530		
		0	
2	530		
		0	
3	530		
		0	
4	530		
		10	
5	540		
		0	
6	540		
		10	
7	550		
		0	
8	550		
		0	
9	550		
		10	
10	560		
		110	Titrlash sakramasi
11	670		
		30	
12	700		
		10	
13	710		
		10	
14	720		
		0	
15	720		

Titrlash natijalari asosida E, mV-V(T) sm^3 koordinatalarida 10.13-rasmda ko'rsatilgan potensiometrik titrlash egrisi chizildi.



10.13-rasm. **Novokain eritmasining natriy nitrit bilan potensiometrik titrlash egrisi.**

Chizilgan potensiometrik titrlash egrisi nosimmetrik bo'lgani sababli EN ni aniqlash qiyin. Urinmalar usulidan foydalanib, 10.13-rasmdan EN da sarflangan titrant hajmi V(EN) = 10,70 sm^3 ekanligini topamiz. Ammo nosimmetrik egrilikka o'tkazilgan urinmalarda noaniqlik bo'lishi sababli bu qiymat gumonli bo'lishi mumkin.

ENga mos hajmni (EN)V yanada ishonchli aniqlash uchun tahlil etiluvchi eritmadan aynan o'shancha hajm olib aniq titrlash o'tkazildi va ENga yaqinlashgach qo'shiladigan titrant hajmlari kamaytirilib tomchilab qo'shildi va quyidagi jadvaldagi natijalar olindi.

Aniq titrlash natijalari asosida bir tomchi titrant hajmi V_0 va ENga mansub hajm (EN)V hisoblanadi:

$$V_0 = 11{,}20 - 10{,}00 / 30 = 0{,}04\ sm^3$$

(EN)V=10+0,04(16+2/2)=10,68 sm^3

V(T), sm^3	E, mB	ΔE, mB	Izoh
10.00 sm^3	560		
		0	
2 tomchi	560		
		0	
4	560		
		1	
6	561		
		0	
8	561		
		0	
10	561		
		3	
12	564		
		15	
14	579		
		21	
16	600		
		39	Titrlash sakramasi
18	639		
		16	
20	655		
		10	
22	665		
		7	
24	672		
		5	
26	677		
		4	
28	681		
		4	
30 tomchi	685		
Ja'mi: 11.20 sm^3			

Shunday qilib 20 sm^3 novokain eritmasini titrlash uchun 10,68 sm^3 0.1 mol/dm^3 konsentratsiyali natriy titrit eritmasi sarf bo'lgan.

Tahlil etiluvchi eritmadagi novokain konsentratsiyasi c(X)

$$c(X) = c(NaNO_2)\ V(NaNO_2) / V(X) =$$
$$= 0{,}1 \cdot 10{,}68/20 = 0{,}0534\ mol/dm^3$$

Tahlil etilgan eritmadagi novakain $C_{13}H_{20}N_2O_2$ massasi m(X)

$$m(X) = s(X)\ M(X)\ V(X) = 0{,}0534 \cdot 272{,}78 \cdot 0{,}020 = 0{,}2913\ g.$$

Bunda M(X) = 272,78 novokainning molar massasi.

7. *Chizma va hisob vositasi bilan potensiometrik titrlash usulida modda miqdorini aniqlash.*

V=50,00 sm^3=0,050 dm^3 tahlil etiluvchi kaliy xlorid KCl eritmasi konsentratsiya c(T) = 0,1000 mol/gm^3 bo'lgan kumush nitrat $AgNO_3$ standart eritmasi bilan potensiometrik usulda titrlanib, quyidagi - V(T) qo'shilgan titrant hajmi va *E* galvanik zanjirning EYuK natijalari olindi.

V(T), sm^3	23,50	24,00	24,20	24,30	24,40	24,50	25,00	25,50
E, mV	146	165	194	233	316	340	373	385

Integral differensial va Gran usuli bo'yicha potensiometrik titrlash egrilarini chizing.

Potensiometrik titrlash egrisining to'rt xil ko'rinishi va qo'shilgan titrant bo'yicha EYuKning ikkinchi hosilasi asosida tahlil etiluvchi eritmadagi xlorid ion konsentratsiyasi $c(Cl^-)$ va massasini $m(Cl^-)$ aniqlang.

Yechilishi: Potensiometrik titrlashni yuqorida keltirilgan natijalari asosida turli koordinatalarda chiziladigan egrilar uchun kerakli qiymatlarni hisoblaymiz. Natijalar quyidagi jadvalda keltirilgan.

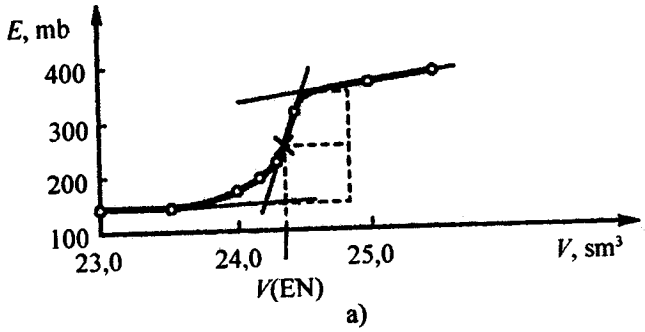
V, sm^3	E, mB	ΔE, mB	ΔV, cm^3	V+0.5 ΔV, cm^3	ΔV/ΔE	ΔE/ΔV	Δ(ΔE/ΔV) =A
23,50	146						
		19	0,50	23,75	0,0263	38	
24,00	165						107
		29	0,20	24,10	0,0069	145	
24,20	194						240
		39	0,10	24,25	0,0026	385	
24,30	233						448
		83	0,10	24,35	0,0012	833	
24,40	316						-595
		24	0,10	24,45	0,0042	238	
24,50	340						-172
		33	0,50	24,75	0,0152	66	
25,00	373						-42
		12	0,50	25,25	0,0417	24	
25,50	385						

Jadvalda keltirilgan natijalar asosida to'rt xildagi titrlash egrilari chiziladi. Chizilgan egriliklar 10.14-rasmda ko'rsatilgan, keltirilgan misolda egriliklar ENga nisbatan simmetrik.

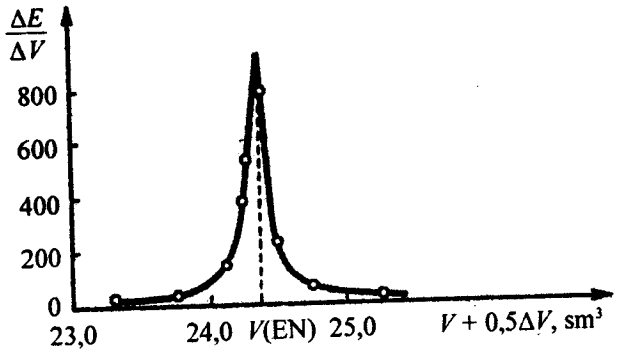
a) ***Chizma usuli.*** Ekvivalent nuqtaga mansub (EN)V hajmni topish uchun potensiometrik titrlashning integral ko'rinishini boshlang'ich va oxirgi qismlaridan 10.14-a rasmda ko'rsatilgandek urinmalar o'tkaziladi va urinmalar orasidagi balandlik o'rtasidagi nuqtaga tegishli (EN)V hajmni absissa o'qidan topiladi. Mazkur EN ga V=24,34 ml hajm qiymati to'g'ri keldi.

Differensial egrilikning ikkinchi hosilasiga tegishli (10.14-b rasm) egrilikning ikki tomoni kesishgan nuqtaga (cho'qqiga) absissa o'qidagi (EN)V=24,34 sm^3 to'g'ri kelgan.

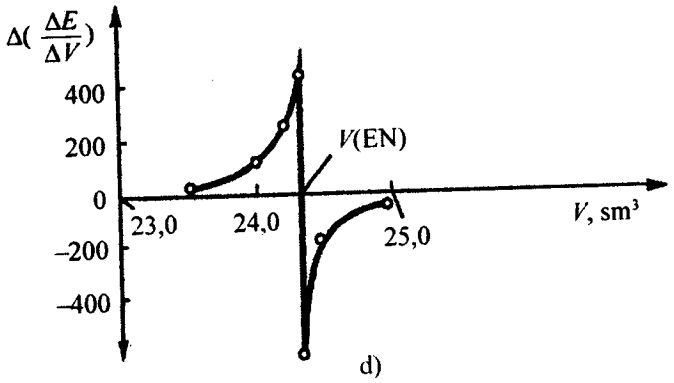
Gran usulida tuzilgan (10,14- e rasm) egrilikda egrilikning absissa o'qi bilan kesishgan nuqta (EN)V=24,34 sm^3 hajmga to'g'ri kelgan.


E, mb
400
300
200
100
23,0
24,0
25,0
V, sm³
V(EN)

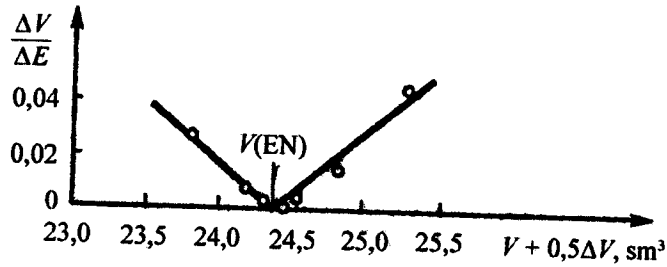
a)


ΔE/ΔV
800
600
400
200
0
23,0
24,0
V(EN)
25,0
V + 0,5ΔV, sm³

b)


Δ(ΔE/ΔV)
400
200
0
–200
–400
V(EN)
23,0
24,0
25,0
V, sm³

d)



e)

10.14-rasm. **Xlorid ionlarini 0,1 mol/dm³ konsentratsiyali kumush nitrat eritmasi bilan potensiometrik titrlash egrilari:**
a) integral egrilik; b) differensiall egrilik; d) differensial eg'rilikni ikkinchi hosilasi; e) Gran usulida chizilgan egrilik.

Shunday qilib to'rtta egrilikning barchasida ekvivalent nuqta uchun amalda bir xil hajm (EN)V=24.34 sm³ topiladi.

Endi tahlil etiluvchi eritmadagi xlorid ionlari konsentratsiyasi va massasini hisoblaymiz:

$$c(Cl^-)=c(T)V(T) / V(Cl^-) = 0.1 \cdot 24{,}34/50=0.0487 \text{ mol/dm}^3$$
$$m(Cl^-)= c(Cl^-)\, M(Cl^-)V = 0.0487 \cdot 35.4527 \cdot 0.050=0{,}0863 \text{ g}$$

b) Hisoblash usuli (10.18) formula asosida (EN)V ni hisoblaymiz:

$$(EN)V=V_1+(V_2-V_1)\, A_1 / A_1-A_2 =$$
$$=24.30+(24.40-24.30)\, 448/448+595=24{,}34 \text{ sm}^3.$$

Bunda V_1 va V_2 ENga eng yaqin nuqtalarda sarflangan titrant hajmlari V_1-ENga V_2 EN dan keyingi hajmlar. A_1-A_2 tegishli ENgacha va EN dan keyingi nuqtalarda eg'rilikning ikkinchi hosilasi bo'yicha hisoblangan EYuK qiymatlari. Hisoblash natijasi grafik usulda topilgan qiymatlarga aynan teng kelgan.

8. Tahlil etiluvchi sirka kislota eritmasining V(X) = 20.00 sm³ = 0,020 sm³ hajmi konsentratsiyasi c(NaOH) – 0,1000 mol/dm³ bo'lgan

ishqorning standartlangan eritmasi bilan potensiometrik usulda titrlandi va qo'shilgan titrantning quyidagi hajmlari qayd etildi.

V(T), sm³	18,00	19,00	19,50	19,90	20,00	20,10	20,50	21,00
pH	5,71	6,04	6,35	7,05	8,79	10,52	11,22	11,51

Tahlil etiluvchi eritmadagi sirka kislotaning konsentratsiyasi va massasi potensiometrik (pH-metrik) titrlash egrisining ikkinchi hosilasi $\Delta(\Delta pH/\Delta V)$ bo'yicha hisob usulida aniqlansin.

Yechilishi: 1) titrlash jarayonida olingan natijalar asosida kerakli qiymatlarni hisoblab, ularni yuqorida misolda ko'rsatilgandek jadvalga yozamiz.

V, sm³	pH	ΔpH	ΔV, cm³	ΔE/ΔV	Δ(ΔE/ΔV)=A
18,00	5,71				
		0,33	1,00	0,33	
19,00	6,04				0,29
		0,31	0,50	0,62	
19,50	6,35				1,33
		0,70	0,40	1,75	
19,90	7,05				15,65
		1,74	0,10	17,40	
20,00	8,79				-0,10
		1,73	0,10	17,30	
20,10	10,52				-15,55
		0,70	0,40	1,75	
20,50	11,22				-1,17
		0,29	0,50	0,58	
21,00	11,51				

2) Jadvaldagi qiymatlar asosida (10.18) formula bo'yicha EN da qo'shilgan titrant hajmini hisoblaymiz:

$$(EN)V=V_1+(V_2-V_1)\cdot A_1/A_1-A_2=$$
$$=19,90+(20,00-19,90)\times 15,65/15,65-(-0,1)=20,00\ sm^3.$$

3) Tahlil etilgan eritmadagi sirka kislotaning kosentratsiyasi c(X) va massasi m(X)ni hisoblaymiz:

$$c(X) = c(NaOH)V\ (EN)/V(X) =$$
$$=0,1000\cdot 20.00/20.00 = 0,1000\ mol/dm^3,$$

$$m(X) = c(X)M(X)V(X) = 0,1000\cdot 60,052\cdot 0,0200=0,1201\ g.$$

Bunda M(X) =60,052 – sirka kislotasining molar massasi.

9. *Elektrolit eritmasi konsentratsiyasining vositasiz kondukto-metriya natijalari asosida hisoblash.*

Sirka kislotasining suvdagi eritmasini (toza suv elektr o'tkazuvchanligi ayirib tashlangach) solishtirma va ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik qiymatlari 25°C haroratda $k= 5,75\cdot 10^{-5}$ Om·sm^{-1} va λ=42.215 Om·sm^2 mol qiymatlarga ega.

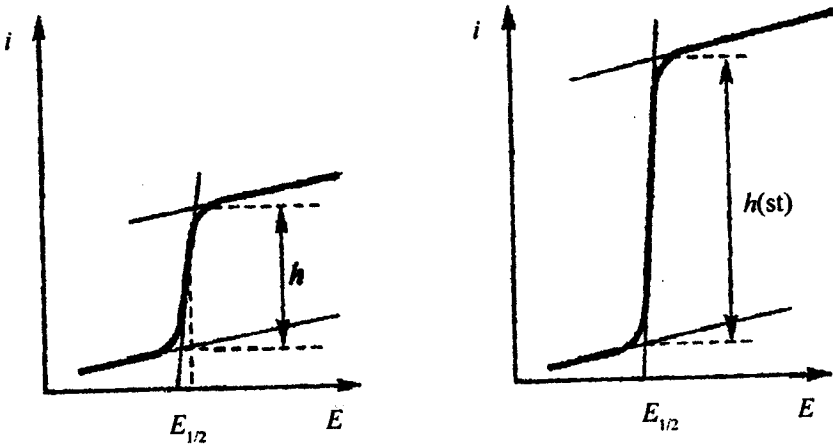
Yechilishi. (10.23) tenglamaga muofiq quyidagilarni yozish mumkin:

$$c = 1000k / \lambda,$$

$$c = 1000\cdot 5,75\cdot 10^{-4} / 42,215 = 1,362\cdot 10^{-3}\ mol/dm^3.$$

10. Qo'rg'oshin (II) ni polarografik usulda aniqlash uchun tarkibida qo'rg'oshin bo'lgan m = 10000 g namuna 100 sm^3 fon elektrolit eritmasida eritildi. Tayyorlangan eritmaning 5 sm^3 hajmi polarografiyalanganda qo'rg'oshin (II)ning polarografik to'lqin balandligi (diffuziya toki h=100 mm bo'lgan polarogramma (10.15-rasm) olindi.

Huddi shunday sharoitda molar konsentratsiyasi c(st) = = 0,01 mol/ dm^3 bo'lgan standart eritmaning polarogrammasida h(st) = 20 mm ekanligi (10.15- rasm) aniqlandi.



10.15-rasm. **Tarkibida qo'rg'oshin (II) bo'lgan tahlil etiluvchi eritma (a) va standart (b) eritmalarning polarogrammalari.**

Tahlil etilgan namunadagi qo'rg'oshin (II) massa ulushi W ni foizlarda hisoblang.

Yechilishi. m massali tahlil etilgan namunadagi qo'rg'oshin (II) massa ulushi

$$W = m(Pb)/m \cdot 100\%$$

bunda m(Pb) – mazkur namunadagi qo'rg'oshinni massasi

$$m(Pb)=c(Pb)M \cdot V$$

c(Pb)–tahlil uchun tayyorlangan V=100 sm^3 =0,1 dm^3 eritmadagi qo'rg'oshin kationlarining konsentratsiyasi: M = 207,2 – qo'rg'oshinning molar massasi.

Polarografiyalangan eritmadagi qo'rg'oshin kationlari konsentratsiyasini standart eritmalar usulida Ilkovich tenglamasi (10.25) dan ham hisoblash mumkin:

$$h=Kc(Pb),\ h(st)=Kc(st),$$
$$h/h(st) = c(Pb)/c(st),\ c(Pb) = h \cdot c(st)/ h(st).$$

h, h(st) va c(st) qiymatlarini tenglamaga qo'yib

$$c(Pb)= 10 \cdot 0,01/20 = 0,005 \text{ mol/dm}^3.$$

Namunadagi qo'rg'oshin massasi:

$$m(Pb) - 0,05 \cdot 207,2 \cdot 0,1 = 0,1036 \text{ g ga teng}$$

Tahlil etilgan namunadagi qo'rg'oshin (II) massa ulushi

$$W = \frac{0,1036}{1,0000} 100\% = 10,36\%$$

11. *Eritmadagi natriy tiosulfat massasini kulonometrik titrlash usulida aniqlash.*

Tekshiriluvchi eritmadagi $Na_2S_2O_3$ massasini aniqlash uchun uning alikvota hajmi, ortiqcha fon elektrolit KI, kraxmal indikatori va platina (anod) elektrodi bo'lgan generator yacheykasiga quyiladi.

Yordamchi – platina elektrod-indifferent kuchli elektrolit quyilgan, ikkinchi yordamchi idishga tushiriladi. Ikkala idish kuchli elektrolit eritmasi bilan to'ldirilgan elektrolitik kalit bilan tutashtiriladi. Generator anodi va yordamchi katod elektroliz o'zgarmas tokini ta'minlovchi amperostatik (galvanostatik) uskunaga ulanadi.

Elektroliz jarayonida yodid ionlari yordamchi anodida (oksidlanib) zaryadsizlanadi:

$$2I^- - 2e = I_2.$$

Natijada titrant – molekular iod generatsiyalanadi va eritmadagi tiosulfat ionlari bilan quyidagi reaksiyaga kirishadi:

$$I_2 + 2S_2O_3^{2-} = 2I^- + S_4O_6^{2-}.$$

Yordamchi platina katodida quyidagi elektrod reaksiyasi sodir bo'ladi (kechadi).

$$2H_2O + 2e = H_2\uparrow + 2OH^-$$

va vodorod gazi ajraladi.

Barcha tiosulfat ionlari generatsiyalangan yod molekulalari bilan reaksiyaga kirishib bo'lgach, generator anodida ajralib chiqayotgan molekular iodning dastlabki ortiqcha qismi kraxmal bilan ta'sirlashadi natijada eritmada ko'k rang hosil bo'ladi. Eritmada ko'k rang paydo bo'lishi bilan elektrik zanjir uziladi, titrlash to'xtatiladi.

Titrlash davom etgan vaqt τ(soniyada) va doimiy tok qiymatini I (amperda) bilgan holda elektr miqdori $Q = i\tau$ (kulonda) hamda tahlil etish uchun olingan alikvota hajmdagi oksidlanish-qaytarilish reaksiyasida bitta tiosulfat ioniga to'g'ri kelgan elektronlar soni n–1 tengligini hisobga olgan holda, natriy tiosulfat massasi (10.28) formula bo'yicha hisoblanadi.

Kaliy yodid va kraxmalda bo'lishi mumkin bo'lgan qo'shimchalarni elektroksidlash (yoki elektr qaytarish) uchun mazkur eritmani muqaddam elektrolizi o'tkazilgach, tekshiruvchi eritmani kulonometrik titrlash bajariladi.

Zarurat bo'lsa, tahlil etiluvchi eritma alikvota hajmiga teng suvda bo'lishi mumkin bo'lgan aralashmani elektrooksidlash (elektroqaytarilishiga) sarflangan elektr miqdorini aniqlash maqsadida puch tajriba o'tkaziladi.

Puch tajribani o'tkazish uchun kaliy yodidni kraxmal bilan fon erituvchisi tayyorlanadi, uni muqaddam elektrolizi o'tkazilgach, unga aynan shunday hajmdagi puch eritma qo'shiladi. Puch eritmaning tarkibida aniqlanuvchi natriy tiosulfatdan tashqari barcha tarkibiy qismlar mavjud bo'lishi shart. Shundan keyin magnit aralashtirgich yoqiladi. Sekundomer ishga tushirilishi bilan bir vaqtda uskuna elektr zanjiriga ulanadi va eritmada ko'k rang paydo bo'lguncha elektroliz davom ettiriladi. Elektrokimyoviy yacheykada ko'k rang hosil bo'lishi bilanoq sekundomer va uskunaning elektrik zanjiri o'chiriladi.

Puch titrlashga sarflangan vaqt, keyinchalik tekshiriluvchi eritma elektroliziga sarflangan umumiy vaqtdan ayirib tashlanadi.

Odatda, titrlash uchun sarflanadigan vaqtni aniqlash maqsadida avval tekshiriluvchi eritmada belgilovchi titrlash o'tkaziladi. So'ngra o'sha generator idishiga ichidagi elektrolizlangan eritmani olib tashlamasdan uning ustiga tahlil etiluvchi eritmani navbatdagi alikvota hajmidan qo'shib titrlash kamida 5 marta takrorlanadi. Har gal qo'shiladigan tahlil etiluvchi eritma alikvota hajmlari har xil bo'lishi mumkin.

Konkret misolni ko'rib chiqamiz.

Tahlil etuvchi $V = 100$ cm^3 suvli eritmada natriy tiasulfat mavjud. Kulanometrik titrlash usulida mazkur eritmadagi natriy tiosulfat massasi m aniqlanmoqda.

Generator idishi (shisha stakan) platina generator anod elektrodi va kuchli indifferent elektrolit eritmasiga tushirilgan, generator platina katodi bilan jihozlangan yordamchi idish (u ham shisha stakan) dan iborat uskuna yig'iladi va ikkala idish elektrolitik kalit bilan tutashtirildi.

Fon eritmaning muqaddam elektrolizi o'tkaziladi. Buning uchun generatorli platina elektrodi va magnit aralashtirgich generator idishiga 10 sm^3 0,2 mol/sm^3 kaliy yodid eritmasi 1 sm^3 yangi tayyorlangan 1% li kraxmal eritmasi va generator elektrodining ishchi qismini qoplaguncha distillangan suv qo'shildi. Magnit aralashtirgich va uskunaning elektrik zanjiri tokka ulanib 3 mA tok kuchida muqaddam elektroliz o'tkazildi. Eritmada ko'k rang paydo bo'lishi bilanoq elektrik zanjir uzilib sekundomer o'chirildi.

So'ngra, muqaddam elektroliz o'tkazilgan shu eritmaning o'ziga 2 sm^3 distillangan suv qo'shildi (chunki tarkibida natriy tiosulfat bo'lgan tahlil etiluvchi suvli eritmaning hajmi 2 sm^3) va uni titrlash uchun $\tau' = 10$s vaqt sarflandi.

Puch titrlashdan keyin tekshiriluvchi eritmada muqaddam titrlash o'tkazildi. Buning uchun generator idishdagi eritmaga byuretkadan 2 sm^3 tahlil etiluvchi natriy tiosulfat eritmasi qo'shilgach, elektrik zanjir tutashtirilib tokning aynan o'shanday i=3 mA qiymatida

eritma ko'k rangga kirguncha magnit aralashtirgich ishlatilgan holda elektroliz davom ettirildi shunga 120 s vaqt sarf bo'ldi.

Muqaddam titrlashdan so'ng har gal generator idishga elektrolizdan so'ng 2 sm^3 dan tahlil etiluvchi eritmadan qo'shib 5 marta aniq titrlash o'tkazildi. Tahlil etiluvchi eritmaning 2 sm^3 hajmini titrlash uchun sarflangan o'rtacha vaqt $\tau = 120$ s bo'ldi.

Tahlil etilgan eritmadagi natriy tiosulfat massasini aniqlang.

Yechilishi. (10.28) formula asosida tiosulfat ionlari elektrolizi uchun sarflangan elektr miqdori Q qiymatini hisoblaymiz:

$$Q = i(\tau - \tau') = 3 \cdot 10^{-3}(120 - 10) = 0{,}330K_1$$

bunda $i = 3mA = 3 \cdot 10^3 A$; $\tau = 120$ s, $\tau' = 10$ s.

Tahlil etiluvchi eritmaning 2 sm^3 hajmidagini natriy tiosulfat massasi m' ni (10.27) formuladan hisoblaymiz:

$$m' = QM/nF\backslash 0{,}330 \cdot 158{,}11/1 \cdot 96478 = 5{,}8 \cdot 10^{-4}\ g = 0{,}54\ mg$$

bunda $M = 158{,}11$ g/mol – natriy tiosulfatning molar massasi.

Tahlil etilgan dastlabki 100 sm^3 eritmadagi natriy tiosulfat massasini hisoblaymiz. Tahlil etilgan eritmaning 2 sm^3 hajmida 0,54 mg natriy tiosulfat bo'lgach 100 sm^3 eritmada

$$m = 0{,}54 \cdot 100 = 54\ mg$$

natriy tiosulfat bo'lgan.

10.7.2. Masalalar

1. Kumush kationi konsentratsiyasi $c(Ag)=0{,}1$ mol/dm^2, faollik koeffitsiyenti $f(Ag)=0{,}75$ shartli standart potensiali xona haroratida $E=0{,}7994$V ekanligini bilgan holda (birinchi tur) kumush elektrodi Ag^+/Ag ning xona haroratidagi shartli real (haqiqiy) potensialini hisoblang. *Javobi: 0,733 V.*

2. Kaliy xlorid konsentratsiyasi c(KCl)=0,1 mol/dm^3, xlorid ioning faollik koeffitsiyenti f(Cl)=0,755 shartli standart potensialining xona haroratidagi qiymati E^0=0,222V bo'lgan (ikkinchi tur) Aq/Aq Cl, KCl elektrodning shartli real potensialini hisoblang.

Javobi: 0,2882 V.

3. Xona haroratida standart elektrod potensiali E^o=0,2682, KCl ning to'yingan eritmasining zichligi – 1,1623g/sm^3, xlorid ionlarining faollik koeffitsiyenti f(Cl)=0,694 bo'lgan (KCl to'yingan) eritmasiga tushirilgan (ikkinchi tur) kalomel Hg//Hg_2Cl_2KCl elektrodining shartli real potensialini hisoblang.

Javobi: 0,2411 V.

4. Simob elektrodi Hg_2^{2+}/Hg 25°C haroratdagi standart potensiali $E^o(Hg_2^{2+}/Hg)$ = 0,792V, kalomelning eruvchanlik ko'paytmasi $K^o_s(Hg_2Cl_2)=1,3 \cdot 10^{-18}$ bo'lsa, kalomel Hg/ Ha_2Cl_2KCl (ikkinchi tur) elektrodining shartli standart potensialini hisoblang.

Javobi: 0,265 V.

5. Zn SO_4 konsentratsiyasi 0,1 mol/dm^3, KCl–konsentratsiyasi 0.2 mol/dm^3, faollik koeffitsiyentlari $f(Zn^{2+})$=0,45, $f(Cl^-)$=0,80. Xona haroratidagi standart elektrod potensial $E^o(Zn^{2+}/Zn)$=-0,764B; E^o(Hg/ Ha_2Cl_2KCl)=0,2682 ekanligini bilgan holda ruxli Zn/$ZnSO_4$ va kalomel Hg/Hq_2Cl_2KCl elektrodlaridan tuzilgan galvanik zanjirining xona haroratidagi EYuKni hisoblang.

Javobi: 1,130 V.

6. Tahlil etiluvchi eritmada nitrat ionlari mavjud. Nitrat ionlarini aniqlash uchun indikatorli nitrat selektiv elektrodi va xlor kumushli solishtirma elektrodlardan galvanik zanjir tuzib, nitrat ionlarning konsentratsiyasi aniq bo'lgan beshta etalon eritmalarda galvanik zanjir EYuK qiymatlarini o'lchab, quyidagi natijalar olindi:

c(NO^-_3), mol/dm^3	0,00001	0,0001	0,001	0,01	0,1
EYuK, mV	330	275	225	170	120

Ayni shunday sharoitda tekshiriluvchi eritma quyilgan zanjirni

EYuK o'lchanganda uning qiymati 250 mV tengligi aniqlanadi. Tahlil etilgan eritmadagi nitrat ionlari titrini darajali chizma usulida aniqlang.

Javobi: 0.0000196 g/sm³

7. Tahlil etiluvchi Mor tuzi namunasining 0,3922 g tortimi 0,5 mol/dm³ konsentratsiyali sulfat kislotada eritilib, 0,0500 mol/dm³ konsentratsiyali seriy (IV) sulfat standart eritmasi bilan potensiometrik usulda titrlandi va quyidagi natijalar olindi (V – qo'shilgan titrant hajmi, E – zanjirning EYuK qiymati).

V, sm³	10,00	18,00	19,80	20,00	20,20	22,00	30,00
E, mV	771	830	889	1110	1332	1391	1453

Tahlil etilgan eritmadagi temir (II) massa ulushini chizma va hisob usullarida aniqlang.

Javobi: 14.24%.

8. Tahlil etiluvchi xlorid kislota eritmasining 25 sm³ hajmini 100 sm³ gacha distillangan suv bilan suyultirib tekshiriluvchi eritma tayyorlandi. Tayyorlangan tekshiriluvchi eritmaning 20.00 sm³ hajmi 0,1000 mol/dm³ konsentratsiyali ishqor eritmasi bilan potensiometrik titrlab quyidagi natijalar olindi (V – qo'shilgan titrant hajmi)

V, sm³	18,00	19,00	19,90	20,00	20,10	21,00	22,00
pH	2,28	2,59	3,60	7,00	10,60	11,49	11,68

Tahlil etilgan eritmadagi xlorid kislota molar konsentratsiyasini chizma va hisob usullarida aniqlang.

Javobi: 0.4000 mol/dm³.

9. Sulfamid preparatining tortimi 10 sm³ suyultirilgan xlorid kislotada eritilib, tahlil etiluvchi eritma tayyorlandi va tayyorlangan eritma 100 sm³ gacha suyultirilib, tekshiriluvchi eritma tayyorlandi. Tayyorlangan tekshiriluvchi eritmani 0.05 mol/dm³ $NaNO_2$ natriy nitrit eritmasi bilan potensiometrik usulda titrlab quyidagi natijalar olindi (V – qo'shilgan titrant hajmi, E – zanjirning EYuKi).

V, sm^3	15	15,05	15,10	15,15	15,20	15,25
E, mV	320	340	450	568	610	615

Tahlil etilgan eritmadagi sulfamid preparati molar konsentratsiyasini hisoblang.

Javobi: $7.575 \cdot 10^{-2}$ mol/dm^3.

10. 25°C haroratda bariy xlorid eritmasini solishtirma va ekvivalent elektr o'tkazuvchanligi mos ravishda $1{,}191 \cdot 10^{-3}$ Om·sm^{-1} (toza suvning elektr o'tkazuvchanlik qiymati ayirib tashlangan) va 119,1 Om · sm^{-2} mol. Tahlil etilgan bariy xlorid eritmasining molar ekvivalent (normal) konsentratsiyasi va molar konsentratsiyasini hisoblang.

Javobi: 0.01 mol/dm^3 0.005 mol/dm^3.

11. 25°C da kumush xloridi AgCl to'yingan suvli eritmasining solishtirma elektr o'tkazuvchanligi k=$3.41 \cdot 10^{-6}$ Om·sm^{-1} o'sha haroratda toza suvning solishtirma elektr o'tkazuvchanligi k(H_2O)=$1.6 \cdot 10^{-6}$ Om·sm^{-1}. Agar kumush ioni va xlorid ioni 25°C dagi chegaraviy harakatchanligi $\lambda^o(Aq) = 62{,}2$, $\lambda^0(Cl^-) = 76{,}4$ Om sm^2 mol bo'lsa, kumush xloridini to'yingan eritmasining molar eruvchanligi va eruvchanlik ko'paytmasini hisoblang.

Javobi: 1.31 mol/dm^3, $1.72 \cdot 10^{-10}$.

12. Dori preparatidagi foliy kislotasini polarografik usulda aniqlash uchun preparatning 0,570 g tortimi 50 sm^3 0,05 mol/dm^3 konsentratsiyalik natriy karbonat eritmasida eritildi. Tayyorlangan eritmaning 5 sm^3 hajmi olinib, unga 5 sm^3 0,05 mol/dm^3 konsentratsiyali natriy karbonat eritmasi va 0,1 molarli ammoniy xlorid eritmasini 10 sm^3 30% li spirtdagi eritmasi qo'shilib, 20 sm^3 tekshiriluvchi eritma tayyorlandi. Ana shu eritma (25 ± 0,5°C) termostatlangan polarografik yacheykaga qo'yildi. Eritma orqali (unda erigan kislorodni yo'qotish uchun) azot gazi o'tkazildi. Tekshiriluvchi eritma polarografiyalanib, yozilgan polarogrammada polarografiya to'lqin balandligi h(X)=28 ekanligi aniqlandi. Foliy kislota standart namunasi 0,0500 g tortimi 50 sm^3 0,05 molarlik natriy karbonat eritmasida eritildi. Mazkur eritmadan ketma-ket 3,4,6,7 va 8 sm^3 hajmli alikvatalar olinib, har birining hajmi 10 sm^3 bo'lguncha natriy karbonat, 10 sm^3 dan 30% spirt-

dagi 0,1 molarlik ammoniy xlorid eritmasidan qo'shib 5 ta standart eritma tayyorlandi. Standart eritmalar, yuqoridagidek sharoitda, polarografiyalanganda quyidagi natijalar olindi:

V, sm^3	3	4	6	4	8
h	15	20	30	35	40

Darajali chizma va standart eritmalar usulida dori preparat tarkibidagi foliy kislota massa ulushini (foizda) aniqlang.

Javobi: 98.25%.

13. Rux Zn^{2+} kationlarini polarografik aniqlash uchun tarkibida (polarografik maksimumni yo'qotish uchun) jelatina va (fon elektrolit) sifatida kaliy xlorid qo'shilgan 50 sm^3 tahlil etiluvchi rux sulfat eritmasidan 20 sm^3 o'lchab olib, termostatlangan polarografik yacheykaga quyildi (erigan kislorodni yo'qotish maqsadida) eritmadan vodorod gazi o'tkazildi. Polarografiyalash natijasida polarografik to'lqin balandligi 12 birlik ekanligi aniqlandi. Standart eritma tayyorlandi. Buning uchun tarkibida 0,5 mg/sm^3 rux ionlari bo'lgan 10 sm^3 rux sulfat eritmasiga bir necha tomchi jelatina eritmasi qo'shib, 50 sm^3 gacha kaliy xlorid fon eritmasidan qo'shildi. Standart eritmasining 20 sm^3 hajmi tahlil etiluvchi eritma polarografiyalangan sharoitda o'lchab polarografik to'lqin balandligi 10-birlikga teng bo'lgan polarogramma hosil qilindi. Standart eritmalar usulida tahlil etilgan eritmadagi rux kationlari massasini hisoblang.

Javobi: 6 mg.

14. 10 sm^3 tahlil etiluvchi xlorid (HCl) kislota eritmasi OH ionlari bilan doimiy i=3mA tokda fenolftolein indikatori ishtirokida kulonometrik titrlandi. 3 daqiqa 30 soniya o'tgach, indikatorning rangi o'zgardi. Ayni shunday sharoitda puch titrlash uchun 10 soniya sarflandi. Tahlil etilgan eritma HCl titri mg/sm^3 da hisoblang.

Javobi: 0.02267 mg/sm^3.

15. Tahlil etiluvchi kaliy permanganat 4.00 sm^3 eritmasi o'zgarmas tokda i=50 mA, ferroin indikatori ishtirokida elektrogeneratsiyalangan temir (II) bilan kulonometrik titrlandi. Eritmaning rangi 386

soniya o'tgach o'zgardi. Tahlil etilgan eritmadagi kaliy permanganat molar konsentratsiyasini hisoblang.

Javobi: 0.0100 mol/dm³.

16. Dori preparatdagi askorbin kislota miqdorini kulonometrik titrlash usulida aniqlash uchun, preparat tabletkasi 200 sm³ hajmli o'lchov kolbasida, distillangan suv bilan eritib, dastlabki tahlil etiluvchi eritma tayyorlandi. Shu eritmadan Mor pipetkasi vositasida 10 sm³ o'lchab kulonometrik yacheykaga quyildi va 10 sm³ 0,1 molarlik kaliy bromid eritmasi qo'shildi. So'ngra 6 daqiqa 26 soniya davomida o'zgarmas i=70 mA tokda elektrgeneratsiyalangan molekular brom bilan askorbin kislota kulonometrik usulda titrlandi. Askorbin kislotaning bitta molekulasi ikki atom brom bilan reaksiyaga kirishib degidroaskorbin kislota hosil qiladi. Askorbin kislotaning molar massasi $C_6H_8O_6$ 176,13 g/mol ekanligini bilgan holda tabletka tarkibida uning massasini hisoblang.

Javobi: 0,4932 g.

17. Suvdagi fenolni kulonometrik usulda aniqlash uchun tahlil egiluvchi suvning 100 sm³ hajmi o'lchanib, kulonometrik yacheykaga quyildi kislota (fenol uchun yetarli bo'lganidan ortiqcha miqdorda) kaliy bromid qo'shib elektrogeneratsiyalangan molekular brom bilan suvdagi fenol o'zgarmas i=30 m A tokda, kulonometrik titrlandi. Quyidagi reaksiya tugallanishi uchun 8 daqiqa 20 soniya vaqt sarflandi:

$$C_6H_5OH + 3Br_2 = Br_3C_6H_2OH + 3HBr.$$

Tahlil etilgan eritmadagi fenolning mkg/sm³ birlikdagi miqdorini hisoblang. Fenolning molar massasi 94,117 g/mol.

Javobi: 24,4 mkg/sm³.

18. 100 soniya o'tgach (indikator) kraxmalda ko'k rang namoyon bo'lishi uchun 3,16 mg natriy tiosulfat elektrogeneratsiyalangan molekular yod bilan o'zgarmas tokning qanday qiymatida kulonometrik titrlanishi lozim.

Javobi: 19,3 mA.

19. Kuchsiz ishqoriy muhitda tahlil etiluvchi eritma tarkibidagi arsenit ioni AsO_3^{3-} elektrogeneratsiyalangan molekular yod I_2 bilan,

kraxmal indikatori ishtirokida o'zgarmas i=2,5·10^{-3} m A tokda kulonometrik usulda titrlanadi. Titrlash jarayonida quyidagi reaksiya kechdi:

$$AsO_3^{2-} + I_2 + H_2O = AsO_4^{3-} + 2J^- + 2H^+$$

Titrlash boshlangan vaqtdan 6 daqiqa 26 soniya o'tgach eritmada ko'k rang hosil bo'ldi. Tahlil etilgan eritmadagi mishyak (III) massasini aniqlang.

Javobi: 0.375 mg.

LUG'AT KO'RSATKICH

Avtoprotoliz 351	Dispersiya: 13, 14
Azoindikatorlar 109	-o'rtacha massa 13
Akvametriya 220	-o'rtacha qiymat 13
Alikvota 90, 79	Difenilkarbazon 336
Alkalimetriya 98	Differensial fotometriya 432
Amperometrik titrlash 603	Differensialovchi ta'sir 356
Analitik to'lqin uzunlik 428	Diffuziya toki 593
Analitik kupaytma 68	Dixromatometriya 211
Anionitlar 510	Doimiylik (konstanta)lar:
Anion almashinuvi 511	-avtoprotoliz doimiysi 354
Argentometriya 329	-suvsiz erituvchida kislotalarni dissotsiatsiya doimiysi 355
Askarbinometriya 174	-ion almashinuv doimiysi 514
Atom-absorbsion alanga fotometriyasi 467	-komplekslarni barqarorlik doimiysi 277
Auksoxrom guruxlar 403-404	Ishonch ehtimolligi 13–15
Atsidometriya 96	Ishonch chegarasi 13
Aylanma spektr 397	Indikator:
Almashinish hajmi 571-572	-ikki rangli 115
Alanga fotometriyasi 385	-bir rangli 115
Barbituratlar 352	Indikator kog'ozi 113, 114
Bariymetriya 339	Indikatorlar:
Batoxrom siljish 403-404	-adsorbsion 326
Biamperometrik titrlash 608	-tashqi indikator 113
Bromatometriya 236	-ichki indikator 113
Bromometriya 240	-azobirikmalar guruhi 109
Bosh to'plam(majmua) 12	-xususiy 114
Vanadatometriya 255	-kislota-asos 100–115
Voltamperometrik chizik 589	-metalloxrom 151, 157, 324
Vaqtlar:	-qaytmas 185
-chiqish vaqti 528, 529	-qaytar 181

-ushlanish vaqti 526, 527, 528	-oksidlanish-qaytarilish 172
-tuzatma vaqt 527	-cho‘ktirish 322
-nisbiy vaqt 527	-uch fenil metan 110
Gaz xromatografiyasi 525	
Gaz suyuqlik xromatografiyasi 528	-fluoressent 453
Geksatsianoferratometriya 315, 337	-xemolumenissent 466
Giperxrom samara 515	Indikator rangini o‘zgarish oralig‘i 109
Gipsoxrom samara 515	Infrakizil spektroskopiya 385
Gravimetrik shakl 67	Yodatometriya 232
Gravimetrik omil 56	Yodimetriya 214
Gravimetriya 6	Yodometriya 222
Depolarizator 598	Ionitlar: 511
Detektor:	-amfoter ionit 419
-termoionli 537	Ion nazariya 100
-elektron tutuvchi 537, 538	Ion ko‘paytma 354
-elektrokimyoviy 537, 538	Ion-xromofor nazariya 103
-selektiv bo‘lmagan 537	Ion almashinuvi 510
-alanga-ionizatsion 537	Ionometriya 574
-selektiv 353	Ion almashinish xromatografiyasi 510
Ion almashinish muvozanati 524	Optik usullar 385
Ion-juftli xromatografiya 521	Omillar:
Ion harakatchanligi 584	-titrimetrik 79
Ion almashtiruvchi (smola) 509	-ajralish 516
Kalkonkarbon kislota 283	Permanganatometriya 202
Katarometr 530	Pirokatexin binafsha 289
Kationitlar 509	Polyarimetriya 478
Kation almashinuvi 509	Polarogramma 594
Katodolyumenitsentsiya 453	Polarografik to‘lqin 594, 595
Kislota-asosli titrlash 96	Polarografiya 591
Kislota-xrom to‘q ko‘ki 284	

Kolonkalar:	-ajralish 592, 593
-kapilyarli 534, 535	-yarim to'lqin 602
Kolorimetriya 417, 418	Potentseometrik titrlash 568
Kompleksimetriya 267	Potensiometriya 568
Kompleksonlar 270	-bevosita 568, 569
Konduktometrik tahlil 580	Perxlorat kislota eritmasi 362
-yukori chastolati k.t 590	Redoksimetriya 172
Konduktometriya 580	Redoks juft 172
-bevosita 586	Reduktometriya 173
Koeffitsiyentlar:	Rentgenolumenissentsiya 451
-diffuziya 597	Refraktometriya 467
-sig'im koeffitsiyenti 529	Rodanometriya 333
-sekinlatish 530	Stoks qonuni 456
-xiralik(loyqalik) 481	Solishtirma eritma 428, 429
-yonaki reaksiya 268	Spektrofotometriya 430
-so'ndirish 391, 392	-differensial 432
-molar 395	-hosilaviy 432, 436
-solishtirma 396	Spektrokimyoviy qator 406
Liata anioni 349	Standartlash 84
Lioniy kationi 350	Standart eritma 84
Lumenissent reaksiya 451	Stoks siljishi 454
Lumenissent tahlil 451	Sulfatometriya 339
Lumenissentsiya: 451	Solishtirma yutilish koeffitsiyenti 393
-spontan 453	Tahlil:
Lumenissentsiyani so'nish harorati 454, 455	-voltamperometrik 591
Metrologiya 13	Tebranma spektr 386
Molekular adcorbtsion tahlil 404	Titrlash egrisi 116
Molar konsentratsiya 85	-kislota-asos titrlash egrisi 116
-ekvivalent molar konsentratsiya 85	-kompleksometrik 298
Mureksid 289	-oksidlanish-qaytarilish 185
Muzli sirka kislota 362	-cho'ktirish 333
Nefelometriya 478	-potensiometrik 577

Nivelirlovchi ta'sir 354, 355	Tekislovchi ta'sir 351
Nitritometriya 245	Titrlash ko'rsatgichi 107
Nitroindikatorlar 112	To'liq ichki aks etish 388
Natriy nitropropussid 306	Tuzatma koeffitsiyenti 87, 543
Oksidlanish-qaytarilish usulida titrlash:	Tahlil natijalari to'g'riligi 8
-Oksidimetriya 173	Titrlash sakramasi 82, 120, 190
Optik zichlik 391	Tasodifiy qiymat 9
Tasodifiy xato 11	-seriymetrik 252
Titrlanganlik darajasi 80	Titrlashni:
-to'yinish darajasi 62	-so'nggi nuqtasi 95
-ajralish darajasi 530	-ekvivalent nuqtasi 80
Termogravigramma 49	Turbodimetriya 260
Termogramma 50	Tenglamalar:
Termolyumenitsentsiya 451	-Van-Deemter 525
Timol kuki 369	-Ilkovich 600
Timolsulfoftalein 369	-Nernst 568
Tiotsianotometriya 333	Ushlanish masofasi 529
Titr 86	Darajalash chizmasi 427
-aniklanuvchi moda bo'yicha titr 87	Usullar:
Titrant 79	-absolut darajalash 541, 542
Titrimetrik tahlil 79	-ichki standart 474
-bevosita redoksmetriya 174	-ichki etalon 475
Titrlash:	-Gey Lyussak usuli 330
-alkalimetrik 96	-standart qo'shish 429, 430
-amperometrik 591	-guvohlardan foydalanish 575, 576
-argentometrik 329, 330	-darajali chizma usuli 430
-atsidometrik 96	-Keldal usuli 157
-biamperometrik 610	-belgilash 540, 541
-bromatometrik 236	-Mor 330, 331
-bromometrik 240	-neytrallash 96
-suvsiz muhitda 349	-bir standart 429
-geksatsionaferratometrik 332	-cho'ktirish 52

-dixromatometrik 211	-alohida tortim 89
-yodatometrik 232	-nisbiy ushlanish 542
-yodimetrik 214	-pipetkada o'lchab olish 89
-yodometrik 222	-suyultirish 424
-kislota-asosli 96	-standart eritmalar 600, 601
-kompleksonometrik 270	-Fayans-Fisher-Xodakov usuli 331
-kompleksimetrik 267	-Folgard usuli 331
-konduktometrik 580	-Formaldegid usuli 157
-kulonometrik 610	-absorbsion tahlil usullari 467
-merkurimetrik 305	-vizual usul 96
-merkurometrik 335	-ajratish 48
-qoldiqni titrlash 91; 293	-indikatorli 96
-oksidlanish-qaytarilish 172	-uskunaviy 385
-cho'ktirish 313	-ion almashinish xromatografiyasi 528
-permanganatometrik 202	-uyg'unlashgan 544
-potensiometrik 568	-masspektrometrik 385
-bevosita 90	
-radanometrik 333	-Xromatogrammaga ishlov 540
-spektrofotometrik 387	-optik 385, 386
-sulfatometrik 338	-haydash 44
-tiotsionatometrik 333	-radiometrik 385
-fluorimetrik 451	-termik 386
-fotometrik 449	-termogravimetrik 49
-ftorometrik 270	-titrimetrik 6
-xloryodometrik 226	-fizik-kimyoviy 4, 385
-fizik 385	Emission spektral tahlil 385, 472
-xromatografik 510	Eozin 325
-elektrokimyoviy 567	Erioxron qora 289, 284
Fisher reaktivi 221	O'lchamlar:
Faradey toki 598	
Fenolftalein kogozi 114	-ajralish 530, 531
Fluoressein 326	-ushlanish 528

Fluoressent tahlil 451	-nisbiy 16
Flyurestsentsiya 325	O‘rtacha qiymat 13
Fotokolorimetriya 417, 427	-proton 150
Fotolumenissentsiya 452	-sistematik (tizimli) 10
Fotometrik reaksiyalar 447	-statistik ishlov 12
Fotometrik titrlash 449	Hosilaviy spektrofotometriya 561
Fosforestsentsiya 453	Ekstraksion-fotometrik tahlil 446, 468
Fototurbidimetriya 239	Elektrogravimetrik tahlil 568
Ftorometriya 270	Elektrodlar: 570
Xatoliklar: 9	-indikatorli 573
-indikator 100	-solishtirma 572
-kislota-asos, titrlash 96	-birinchi tur 570
-cho‘ktirish usulida titrlash 341	-membranali 573
-fotometrik tahlil 441	-oksidlanish-qaytarilish 572
-vodorod 83	-ikkinchi tur 573, 574
-gidroksil 150	Elektron spektr 390
-qo‘pol xato 9	Elektr o‘tkazuvchanlik:
-kislota 151	-molar 582
-qo‘pol tasodifiy xato 11	-solishtirma 582
-kislota xatoligi 151	-ekvivalent 583
-mahsulotni titrlash 156	Elektrokimyoviy usullar: 567
-asos 152	

ISMLAR KO'RSATKICHI

Babko A.K. 467	Louri 353
Beer A. 392	Martin A. Dj. 352
Belikov V.G. 432	Mor 322, 331
Bernar F. 392	Nernst 568
Brensted 353	Nikolskiy B. P. 510
Buger 392	Ostvald V. 100
Voxidov E. 385	Pirson 16
Vavilov S. I. 460, 461	Samuelson U. 510
Vergeychik E. I. 432	Sing R.L. 511
Gauss 8	Smoll X. 529
G'azzoliy 267	Suqrot 172
Levshin V. L. 644, 645	Stivenson T.S. 529
Dekart Rene 349	Stoks 472-473
Djeyms A. 525	Styudent 14
Disterveg A. 509	Turkeltaub N. M. 525
Dyubosk 421	Faradey M. 610
Ilkovich 600	Fayans 330
Kolraush F. V. 580	Fisher 331
Kucher B. 591	Folgard 331
Lambert 390	Xadeev A.F. 566, 603

ADABIYOTLAR RO'YXATI

Asosiy adabiyotlar

Xaritonov Yu.Ya., Yunusxo'jaev A.N., Shabilalov A.A., Nasirdinov S.D. Analitik kimyo. 1-jild. – T. FAN, 2008.

Основи аналititической химии. В 2 кн. Кн. I. Общие вопроси. Методи резделения. Кн. II. Методи химического анализ / Под ред. Ю. А. Золотова, 2-е издание. – М.: Висшая школа, 1999.

Пономарев В. Д. Аналititическая химии. В 2 ч. – М.: Висшая школа, 1982.

Практикум по аналititической/ Под ред. В. Д. Пономарева, А. И. Ивановой. – М.: Висшая школа, 1983.

Луре Ю. Ю. Справочник по аналititической химии. – М.: Химии, 1989.

Москвин Л. Н., Даритсина Л. Г. Методи резделения и коцентрирования в аналititической химии. – Л.: Химии, 1991.

Золотов Ю. А., Кузмин Н. М. Концентрирование микроэлементов. – М.: Химии, 1982.

Крешков А. Р. Основи аналititической химии. В 3 ч. – М.: Химии, 1977.

Галюс З. Электрохимические методи анализа. Перевод с англ. – М.: Мир, 1979.

Морф В. Принципи работи с ионселективними. – М.: Мир, 1985.

Qo'shimcha adabiyotlar

Fayzullayev O.. Analititk kimyo asoslari. Toshkent xalq merosi nashriyoti, 2003.

Mirkomilova M. Analitik kimyo. – T., O'zbekiston, – 2010.

Tolipov Sh.T., Xusanov X.Sh.. Analitik kimyodan masalalar to'plami. – T.,O'qituvchi, 1984.

Толстоусов В. И., Эфрос С. М. Задачник по количественному анализу. – М.: Химии, 1986.

Государственная Фармакопея XI изд. – М.: Медицина, 1990.

MUNDARIJA

MUQADDIMA 3

I. KIMYOVIY MIQDORIY TAHLIL

I BOB. MIQDORIY TAHLILGA KIRISH

1.1. Miqdoriy tahlil 5
1.2. Miqdoriy tahlil usullarining tasnifi 6
1.3. Miqdoriy tahlilda qo'llanadigan reaksiyalarga qo'yilgan talablar 7
1.4. Miqdoriy tahlil natijalarini statistik baholash 7
1.4.1. Miqdoriy tahlil natijalarining to'g'riligi va takroriyligi 8
1.4.2. Miqdoriy tahlilda xatoliklar tasnifi 9
1.4.3. Matematik (riyoziyot) statistikaning ba'zi tushunchalari va ularning analitik kimyoda qo'llanilishi 12
1.4.4. Miqdoriy tahlil natijalarini statistik ishlash va taqdim qilish 13
1.5. Tahlil usullarining to'g'riligi va takroriyligini baholash 21
1.5.1. Ikki xil tahlil usullarini takroriyligi (dispersiyasi) bo'yicha taqqoslash 21
1.5.2. Tahlil usullarining to'g'riligi bo'yicha metrologik tavsifi 23
1.5.3. Parallel aniqlash natijalari orasidagi mumkin bo'lgan tafovutni baholash 26
1.6. Miqdoriy tahlil natijalarini ishlab chiqishga doir ba'zi tavsiyalar 27
1.7. Birinchi bob uchun misol va masalalar 28
1.7.1. Misollar 28
1.7.2.Masalalar 39

II BOB. GRAVIMETRIK TAHLIL

2.1. Gravimetrik tahlil haqida umumiy ma`lumotlar 43
2.2. Gravimetrik tahlil usullarning tasnifi 44
2.3. Cho`ktirish usuli 52

2.3.1. Gravimetrik tahlilning asosiy bosqichlari 52
2.3.2. Tahlil etiluvchi namuna tortimi massasini va
cho'ktiruvchi hajmini (massasini) hisoblash 53
2.3.3 Tortimni (olish) tortish 60
2.3.4. Tortimni eritish 61
2.3.5. Cho'ktirish (cho'ktirilgan shaklni hosil qilish)..... 61
2.3.6. Cho'kmani filtrlash va yuvish 66
2.3.7. Gravimetrik shaklni hosil qilish..... 67
2.3.8. Tahlil natijasini hisoblash 68
2.4. Gravimetrik tahlilning qo'llanishi 68
2.5. Ikkinchi bob uchun misol va masalalar 69
2.5.1 Misollar 69
2.5.2. Masalalar 75

III BOB. TAHLILNING KIMYOVIY-TITRIMETRIK USULLARI. KISLOTA-ASOSLI TITRLASH

3.1. Titrimetrik (hajmiy) tahlil 79
3.2. Titrimetrik tahlilda qo'llanadigan reaksiyalarga
qo'yilgan talablar 82
3.3. Titrimetrik tahlilda qo'llanadigan reaktivlar..... 84
3.4. Titrimetrik tahlilda bajariladigan
namunaviy hisoblashlar 85
3.4.1.Titrimetrik tahlilda konsentratsiyani ifodalash turlari 85
3.4.2. Titrant eritmasini tayyorlash uchun standart modda tortimi massasini hisoblash va titrant eritmasini standartlab, uning
konsentratsiyasini aniqlash 88
3.4.3. Alohida tortim va pipetkada o'lchab olish usullari 89
3.5. Titrimetrik tahlil usullarining tasnifi 90
3.6.Titrimetrik tahlilda qo'llanadigan titrlash turlari 91
3.7. Titrlashning so'nggi nuqtasini aniqlash usullari 95
3.8. Kislota-asosli titrlash (neytrallash usuli) 96
3.8.1. Usulning mohiyati..... 96
3.8.2. Kislota asosli titrlash usulining indikatorlari 100
3.8.3. Kislota-asosli titrlash egrilari..... 116
3.8.4 Titrlash jarayonida pH sakrashiga
ta'sir etuvchi omillar..... 144

3.8.5 Kislota-asosli titrlashning xatoliklari 147
3.8.6. Kislota-asosli titrlash usullarining qo'llanishi 155
3.9. Uchinchi bob uchun misollar va masalalar 159
3.9.1. Misollar 159
3.9.2. Masalalar 168

IV BOB. TITRLASHNING OKSIDLANISH-QAYTARILISH USULLARI

4.1. Usulning mohiyati 172
4.2. Redoks usullarning tasnifi 173
4.3. Oksidlanish-qaytarilish usulida titrlashni o'tkazish sharoitlari 174
4.4. Oksidlanish-qaytarilish usulida titrlash turlari 176
4.5. Oksidlanish-qaytarilish usulida titrlash indikatorlari 180
4.6. Redoksimetrik titrlash egrisi 185
4.7. Redoksimetrik titrlashning indikator xatoliklari 198
4.8. Permanganatometrik titrlash 202
4.9. Dixromatometrik titrlash 211
4.10. Yodimetriya, yodometriya 214
4.10.1. Yodimetriya 214
4.10.2 Yodometriya 222
4.11. Xloryodimetriya 226
4.12. Yodatometriya 232
4.13. Bromatometriya 236
4.14. Bromometriya 240
4.15. Nitritometriya 245
4.16. Serimetriya 252
4.17. To'rtinchi bobga doir misol va masalalar 255
4.17.1. Misollar 255
4.17.2. Masalalar 262

V BOB. KOMPLEKSIMETRIK TITRLASH

5.1. Usulning mohiyati 267
5.2. Kompleksimetriyada qo'llaniladigan reaksiyalarga qo'yilgan talablar 268
5.3. Kompleksimetriya usullarining tasnifi 269

5.4. Kompleksonometriya 270
5.4.1. Kompleksonlar 270
5.4.2. EDTSK ning suvli eritmadagi muvozanati 271
5.4.3. Kompleksonatlarning tarkibi va barqarorligi 275
5.4.4. Usulning titrantlari 276
5.4.5. Kompleksonometriya indikatorlari 279
5.4.6. Kompleksonometrik titrlash turlari 290
5.4.7. Kompleksonometrik titrlash egrilari 298
5.4.8. Kompleksonometrik titrlashning indikator xatosi 303
5.4.9. Kompleksonometriyaning qo'llanilishi 304
5.5. Merkurimetriya 305
5.6. Beshinchi bobga doir misol va masalalar 307
5.6.1. Misollar 307
5.6.2. Masalalar 310

VI BOB. TITRLASHNING CHO'KTIRISH USULI

6.1. Usulning mohiyati 313
6.2. Titrlashning cho'ktirish usuli reaksiyalariga qo'yiladigan talabalar 314
6.3. Titrlashning cho'ktirish usulilarining tasnifi 315
6.4. Cho'ktirish titrimetriyasining bajarilish turlari 316
6.5. Cho'ktirish titrimetriyasining egrilari 316
6.6. Cho'ktirish titritmetriyasi usulining indikatorlari 322
6.7. Argentometriya 329
6.8. Tiotsianatometriya 333
6.9. Merkurometriya 335
6.10. Geksatsianoferratometriya 336
6.11. Sulfatometriya 338
6.12. Cho'ktirish usulida titrlashning indikator xatolari 340
6.13. 6- bobga doir misollar va masalalar 342
6.13.1. Misollar 342
6.13.2 Masalalar 345

VII BOB. SUVSIZ MUHITDA (KISLOTA-ASOSLI) TITRLASH

7.1. Suvli eritmada titrlash imkoniyatlarining cheklanganligi 348
7.2. Suvsiz muhitda kislota-asosli titrlashning mohiyati 349

7.3. Suvsiz kislota-asosli titrlashda qo'llanadigan erituvchilarning tasnifi 350
7.4. Suvsiz muhitda neytrallanish reaksiyasini to'liq borishi. Kuchsiz asosni kuchli kislota bilan titrlash 358
7.5. Usulning titrantlari 362
7.6. Titrlashning so'nggi nuqtasini aniqlash 367
7.7. Suvsiz muhitda kislota-asosli titrlashning qo'llanishi 370
7.8. Yettinchi bob uchun misollar va masalalar 373
7.8.1. Misollar 373
7.8.2. Masalalar 378

II. USKUNAVIY (FIZIK VA FIZIK-KIMYOVIY) TAHLIL USULLARI

Uskunaviy (fizik va fizik-kimyoviy) tahlil usullarini umumiy tasnifi 383

VIII BOB. TAHLILNING OPTIK USULLARI

8.1. Tahlilning optik usullarini tasnifi 385
8.2.Spektrning UB.K sohasidagi nurlarni yutilishiga asoslangan molekular spektral tahlil (Miqdoriy tahlilda qo'llanishi) 387
8.2.1. Rang va spektr 387
8.2.2. Yorug'lik yutilishining asosiy qonuni (fotometriyaning asosiy qonuni) 390
8.2.3. Elektron yutilish spektrining paydo bo'lishi haqida tushuncha 403
8.2.4. Absorbsion tahlil usullari 418
8.2.5. Miqdoriy fotometrik tahlil 427
8.2.6. Differensial fotometrik tahlil. Hosilaviy spektrofotometriya haqida tushuncha 432
8.2.7. Fotometrik tahlil sezgirligi va xatoligi 440
8.2.8. Ekstraksion fotometrik tahlil 444
8.2.9. Fotometrik titrlash haqida tushuncha 448
8.3. Luminessent tahlil 451
8.3.1. Luminessensiya turlarining tasnifi 451
8.3.2. Fluoressent tahlil (fluorimetriya) 452

8.4. Miqdoriy tahlilda boshqa optik usullarning qo'llanishi 467
8.5. 8-bobga oid misollar va masalalar 482
8.5.1. Misollar 482
8.5.2. Masalalar 499

IX BOB. BA'ZI XROMATOGRAFIK USULLARNING MIQDORIY TAHLILDA QO'LLANISHI

9.1. Ionalmashinish xromatografiyasi 509
9.1.1. Usulning mohiyati 509
9.1.2. Ionitlar 511
9.1.3. Ionalmashinish muvozanati 514
9.1.4. Ionalmashinish xromatografiyasining usullari 518
9.1.5. Ionalmashinish xromatografiyasining qo'llanishi 520
9.1.6. Ion, ion-juft va ligandalmashinish xromatografiyasi haqida tushuncha 524
9.2. Gaz xromatografiyasi 525
9.2.1. Usulning mohiyati 525
9.2.2. Usulning nazaryasi haqida tushuncha 527
9.2.3. Usulning amaliyoti 534
9.2.4 Xromatogrammlarning tahlil etish usullari 539
9.2.5 Tahlilning uyg'unlashgan usullari. Xromoto-mass-spektrometriya haqida tushuncha 544
9.2.6. Gaz suyuqlik xromatografiyasining qo'llanishi 547
9.3. Yuqori samarali suyuqlik xromatografiyasi 548
9.4. 9-bobga doir misol va masalalar 552
9.4.1. Misollar 552
9.4.3. Masalalar 561

X BOB. TAHLILNING ELEKTROKIMYOVIY USULLARI

10.1. Umumiy tushunchalar. 566
10.2. Potensiometrik tahlil (potensiometriya) 568
10.2.1. Usulning mohiyati 568
10.2.2. Vositasiz potensiometriya 574
10.2.3 Potensiometrik titrlash 577
10.3. Konduktometrik tahlil (konduktometriya) 580
10.3.1. Usulning tamoyili. Asosiy tushunchalari 580

10.3.2. Vositasiz konduktometriya 585
10.3.3. Konduktometrik titrlash 588
10.4. Polarografik tahlil (polarografiya, vositasiz voltamperometriya) 591
10.4.1. Usulning mohiyati 591
10.4.2. Miqdoriy polarografik tahlil 599
10.4.3. Polarografiyaning qo'llanishi 601
10.5. Amperometrik titrlash 603
10.6 Kulonometrik tahlil (kulonometriya) 610
10.6.1. Usulning mohiyati 610
10.6.2. Vositasiz kulonometriya 611
10.6.3. Kulonometrik titrlash 616
10.7. 10-bobga doir misol va masalalar 625
10.7.1 Misollar 625
10.7.2. Masalalar 648

Lug'at ko'rsatkich 655
Ismlar ko'rsatkichi 661
Adabiyotlar ro'yxati 662

O'quv adabiyoti

Yuriy Yakovlevich Xaritonov
Axmatxodja Nigmonovich Yunusxo'jayev
Azatdjan Axmatovich Shabilalov
Saduloxon Djalalovich Nasirdinov

ANALITIK KIMYO

II jild

MIQDORIY TAHLIL ASOSLARI TAHLILNING FIZIK-KIMYOVIY (USKUNAVIY) USULLARI

Muharrir *X. Po'latxo'jayev*
Rassom *Sh. Xo'jayev*
Sahifalavchi *Z. Shukurxo'jayev*
Musahhih *B. Tuyoqov*

Nashriyot litsenziyasi AI № 182, 08. 12. 2010.
Terishga berildi 10. 01. 2013. Bosishga ruxsat etildi 22. 02. 2013.
Bichimi 60 x $84^{1}/_{16}$. «Times New Roman» garniturasi.
Ofset bosma usulida chop etildi. Hajmi 42,0 b. t.
Adadi 300 nusxa. Buyurtma № 151. Narxi shartnoma asosida.

«TAFAKKUR» nashriyoti.
Toshkent sh., Chilonzor ko'chasi, 1- uy.
Tel.: (8371) 244-75-87

«SAYDANA-PRINT» MChJ bosmaxonasida chop etildi.
Toshkent sh., Qamarniso ko'chasi, 3- uy.
Tel.: (+99891) 162-08-43